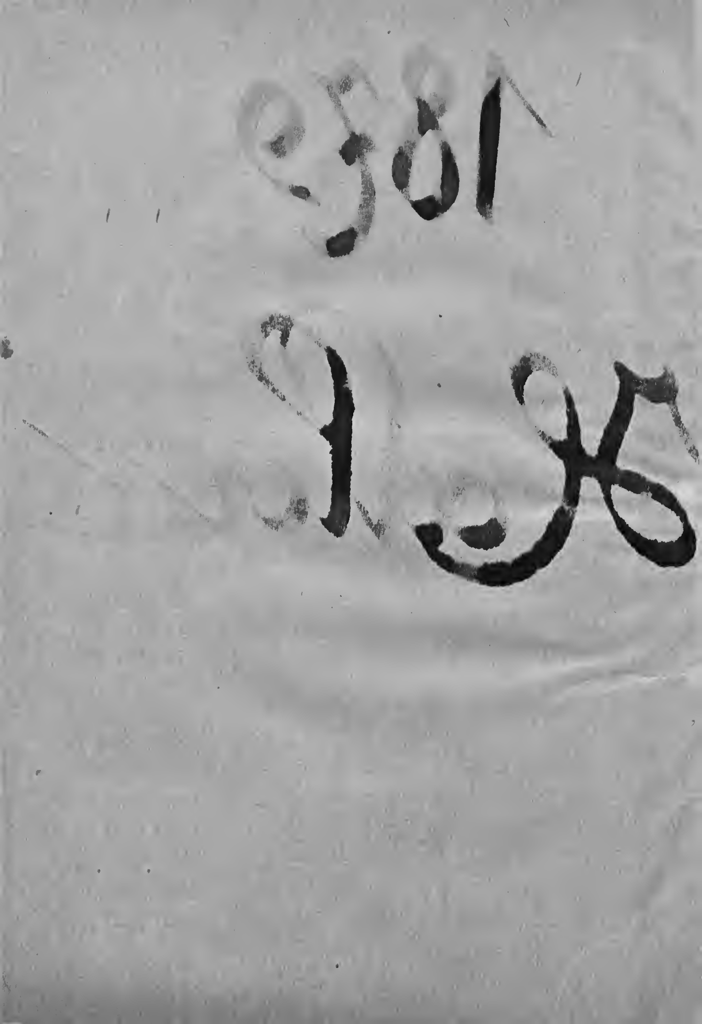
1879

Haller



ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÉORIE GÉNÉRALE

DES ALCOOLS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE AU CONCOURS DE L'AGRÉGATION DES ÉCOLES SUPÉRIEURES DE PHARMACIE

(Section des Sciences physiques)

PAR

ALBIN HALLER,

Docteur ès sciences physiques, Pharmacien de 1re classe,
Lauréat de l'Ecole (Médaille d'or, Concours de 3e année),
Chef des travaux chimiques et chargé de cours à l'Ecole supérieure
de pharmacie de Nancy.



PARIS
A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.
31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31.

1879

JUGES DU CONCOURS

MM. BERTHELOT, *Président.*

TROOST.
BOUIS.
RICHE.
LEROUX.
PERSONNE.
JUNGFLEISCH.

BOUCHARDAT, *Juge-suppléant.*

CHAPELLE, *Secrétaire.*

Candidats :

MM. QUESNEVILLE.
PRUNIER.
HALLER.

THÉORIE GÉNÉRALE

DES ALCOOLS



INTRODUCTION.

A mesure qu'une science avance, il arrive souvent que les mots qui ont servi à caractériser certains corps sont étendus à d'autres corps qui ont avec les premiers quelque analogie physique ou chimique, et finissent par perdre peu à peu toute leur signification première.

Nous trouvons dans l'acception moderne de la dénomination *alcool* un exemple frappant d'une de ces évolutions que subit le sens des mots avec le progrès des sciences.

Alcool, dérivé de l'arabe *al*, le, et de *cohol* ou *cohl*, qui signifie chose subtile.

Il fut d'abord employé pour désigner le degré de ténuité extrême de certaines poudres ; étendue ensuite aux liquides éthérés, cette dénomination fut plus tard appliquée exclusivement au produit volatil résultant de la fermentation des jus sucrés.

Pour les chimistes modernes, le mot alcool a une acception plus étendue; il est le terme générique d'un ensemble de composés ayant des fonctions chimiques identiques. Ainsi la mannite, la glycérine, sont des alcools au même

titre que l'esprit-de-vin, et cependant on sait combien ces corps diffèrent entre eux au point de vue physique et qu'il y a loin entre ces matières subtiles et ténues et ces composés visqueux et compactes !

Avant d'exposer la théorie générale des alcools, j'essaierai d'en donner une définition aussi précise que l'état actuel de la science le permet.

En chimie, pour donner une définition des corps, on peut s'appuyer sur leur structure supposée ou leur dérivation, ou enfin sur leur fonction.

En prenant en considération la dérivation ou la structure de la plupart des alcools, on peut les envisager comme des hydrocarbures dans lesquels un, deux, trois, etc., atomes d'hydrogène, ont été remplacés par un, deux, trois, etc., molécules d'hydroxyle, et suivant le nombre d'atomes d'hydrogène de remplacé, on a affaire à des alcools mono, bi, tri, polyatomiques :

Ex.	$C^3H^8 = C^3H^7H$	C^3H^7OH	Alcool monoatomique.
	$C^3H^8 = C^3H^6H^2$	$C^3H^6(OH)^2$	Alcool triatomique.
	$C^2H^8 = C^3H^5H^3$	$C^3H^5(OH)^3$	Alcool triatomique.

Mais cette définition tout en étant générale ne repose que sur des relations de formule pour la plupart des alcools. En effet, s'il est facile de préparer l'alcool éthylique, en partant de l'hydrocarbure correspondant, les tentatives faites pour produire la mannite en partant de l'hydrure d'hexyle sont restées infructueuses. De plus elle conduirait à regarder comme alcools un grand nombre de corps à fonctions toutes différentes.

Il faut donc chercher à baser notre définition sur les propriétés et les fonctions des corps qui nous occupent. Mais ici encore nous rencontrerons un écueil. La plupart des auteurs adoptent aujourd'hui celle donnée par M. Berthelot, dont les travaux remarquables ont tant contribué à

élucider la question de la polyatomicité des alcools. Pour ce savant, « les alcools sont des principes neutres, composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, capables de s'unir directement avec les acides et de les neutraliser directement en formant des éthers ; cette union est accompagnée par la séparation des éléments de l'eau (1) ».

Cette définition générale exige qu'on fasse rentrer dans la classe des alcools des corps qui en diffèrent cependant sous bien des rapports ; nous voulons parler des phénols. En effet, ces derniers donnent, comme les alcools, des éthers avec élimination d'eau ; mais cette éthérification est loin de se produire aussi facilement avec les phénols qu'avec les alcools. De plus, les éthers des phénols sont beaucoup plus stables que les éthers des alcools.

Le mode de formation, certaines propriétés caractéristiques de ces isomères des alcools aromatiques, font que la plupart des chimistes leur assignent une fonction spéciale et les appellent *phénols*.

En ce qui concerne leurs propriétés, nous n'en citerons qu'une, qui à elle seule peut servir à différencier ces corps des alcools; nous voulons parler de la manière dont se comportent les phénols vis-à-vis des agents oxydants. Soumis à l'influence de ces agents, les phénols ne fournissent ni aldéhydes, ni acétones, ni acides, tandis que presque tous les alcools placés dans les mêmes conditions donnent naissance à l'un ou à l'autre de ces dérivés.

Nous ne nous arrêterons pas davantage sur cette question, nous réservant d'y revenir à la fin de notre travail si le temps nous le permet.

Avant d'aborder notre étude, nous croyons utile de spécifier la fonction alcoolique dans la mesure du possible, et nous apporterons une légère modification à la définition

(1) Berthelot Répertoire de chimie pure, t. I, p. 63.

donnée par M. Berthelot. Nous appellerons *alcools* des principes neutres, capables de s'unir directement avec une ou plusieurs molécules d'acides, pour former soit des éthers neutres, soit des éthers acides, soit des éthers alcools ; cette union est accompagnée par la séparation des éléments de l'eau. De plus ces principes, en s'oxydant, fourniront en général ou des aldéhydes ou des acétones, ou des acides. Nous n'avons pas la prétention de croire que cette définition est à l'abri de toute critique, mais nous la considérons comme étant plus conforme aux faits que celle citée plus haut.

M. Berthelot, s'appuyant sur sa manière d'envisager les alcools, les partage en 5 classes, savoir :

1re Classe. Alcools proprement dits ou alcools d'oxydation.
2e — Alcools d'hydratation.
3 — Alcools secondaires et tertiaires.
4e — Phénols.
5e — Alcools à fonction mixte.

Chacune de ces classes se divise en plusieurs ordres suivant l'atomicité de l'alcool, et chaque ordre se subdivise à son tour en plusieurs familles.

Nous verrons à propos des alcools secondaires et tertiaires, que les alcools d'hydratation se confondent avec ceux de la 3e classe. Quant à la classe des phénols, nous avons déjà exposé en partie les raisons pour lesquelles nous ne considérons pas ces corps comme des alcools.

Dans notre travail, nous adopterons une autre classification et nous diviserons d'abord les corps à fonction alcoolique en deux grandes classes, savoir :

1re Classe. — Les corps à fonction exclusivement alcoolique ou alcools proprement dits.
2e — Alcools à fonction mixte.

Nous partagerons la première classe en plusieurs ordres basés sur l'atomicité de l'alcool.

1er Ordre. —	Alcools	monoatomiques.
2e —	—	diatomiques.
3e —	—	triatomiques.
4e —	—	tétratomiques.
5e —	—	pentatomiques.
6e —	—	hexatomiques.

Suivant les rapports qui existent entre le carbone et l'hydrogène, chacun de ces ordres peut être subdivisé à son tour en plusieurs familles.

Ainsi les alcools monoatomiques comprenent :

1re Famille. —	Alcools saturés répondant à la formule générale	$C^nH^{2n+2}O$	
2e —	— (acétyliques de M. Berthelot) répondant à	$C^nH^{2n}O$	
3e —	— (camphéniques de M. Berthelot) répondant à	$C^nH^{2n-2}O$	
4e —	— répondant à la formule générale	$C^nH^{2n-4}O$	
5e —	— (benzéniques de M. Berthelot) répondant à	$C^nH^{2n-6}O$	
6e —	— (cinnaméniques de M. Berthelot) répondant à	$C^nH^{2n-8}O$	
7e —	— répondant à la formule générale	$C^nH^{2n-10}O$	Inconnus.
8e —	— répondant à la formule générale	$C^nH^{2n-12}O$	Inconnus.
9e —	— répondant à la formule générale	$C^nH^{2n-14}O$	
10e —	— répondant à la formule générale	$C^nH^{2n-16}O$	
etc.	etc.		

Les alcools diatomiques se divisent également en familles. On connaît des glycols correspondant aux formules générales suivantes :

1re Famille.	—	Glycols saturés répondant à la formule générale	$C^nH^{2n+2}O^2$
2e	—	Alcools diatomiques répondant à la formule générale	$C^nH^{2n}O^2$
3e	—	— diatomiques aromatiques répondant à	$C^nH^{2n-6}O^2$
4e	—	— diatomiques répondant à la formule générale	$C^nH^{2n-14}O^2$

Jusqu'à présent il n'existe pas de glycols répondant aux formules $C^nH^{2n-2}O^2$, $C^nH^{2n-4}O^2$, $C^nH^{2n-8}O^2$, $C^nH^{2n-10}O^2$, $C^nH^{2n-12}O^2$. Cependant nous dirons deux mots du glycol naphthydrénique bichloré de M. Grimaux, alcool qui peut jusqu'à un certain point être rangé parmi les glycols de la formule $C^nH^{2n-8}O^2$.

Les alcools triatomiques peuvent aussi être représentés par deux formules générales :

1re Famille.	—	Alcools triatomiques répondant à la formule générale	$C^nH^{2n+2}O^3$
2e	—	— répondant à la formule générale	$C^nH^{2n-6}O^3$

Quant aux alcools tétratomiques, le seul connu répond à la formule $C^4H^{10}O^4$.

Les alcools pentatomiques répondent les deux à $C^6H^{12}O^5$, et les alcools hexatomiques sont représentés par la formule $C^6H^{14}O^6$.

Comme nous venons de le voir, la classification qui précède repose sur l'atomicité des alcools, et sur les rapports qui existent entre le carbone et l'hydrogène pour le même ordre de ces hydrates.

Indépendamment des fonctions communes à tous les alcools, certains d'entre ces corps ont des fonctions qui dépendent, non pas de leur atomicité, ni des proportions relatives de carbone et d'hydrogène qu'ils renferment, mais qui sont une conséquence de leur genèse ou si l'on veut du

mode de groupement supposé de leurs molécules intégrantes. Nous voulons parler des alcools isomères. Nous allons entrer à ce sujet dans des développements indispensables.

L'isomérie des alcools dépend : 1° de la nature de l'hydrocarbure dont ils dérivent ou auquel il se rattache ; 2° de la position qu'occupe le groupe hydroxyle dans cet hydrocarbure.

Considérons le premier cas. On divise ordinairement les hydrocarbures en trois groupes, savoir :

1° Les hydrocarbures *normaux*, c'est-à-dire ceux dont chaque atome de carbone est uni avec deux autres atomes au plus.

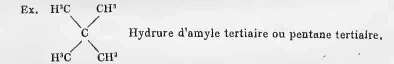
Ex. $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^3$ Hydrure de butyle ou butane normal.

2° Ceux dont un ou plusieurs atomes de carbone sont unis avec trois autres atomes de carbone. On les appelle des hydrocarbures secondaires.

Ex. $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^3$ Hydrure d'isobutyle ou butane secondaire.

3° Ceux dont un ou plusieurs atomes de carbone sont liés à quatre atomes de carbone. On les nomme hydrocarbures tertiaires.

Ex.



Les alcools qui dérivent des hydrocarbures normaux sont appelés *alcols normaux*, tandis que ceux qui se rattachent aux derniers groupes d'hydrocarbures sont appelés, *isoalcools* ou *alcools non normaux*.

Au mode de groupement de ces carbures, il est facile de voir que le radical OH peut occuper différentes positions

dans la molécule. Prenons comme exemples les alcools qui dérivent des butanes. L'hydocarbure normal peut donner naissance à deux alcools normaux, savoir :

$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$ Alcool butylique normal primaire.
$CH^3 - CHOH - CH^2 - CH^3$ Alcool butylique normal secondaire.

Du butane secondaire dérivent également deux alcools, mais ce sont des isoalcools.

$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2OH$ Alcool isobutylique primaire.
$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > COH - CH^3$ Alcool isobutylique tertiaire.

Il peut en outre exister des isoalcools secondaires.

Ex. $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CHOH - CH^3$ Alcool isoamylique secondaire.

D'après les exemples qui précèdent, on voit qu'il peut exister trois sortes d'alcools suivant que l'hydroxyle est uni à CH^2, à CH ou à C. Ces alcools sont appelés :

1° *Alcools primaires*, lorsqu'ils renferment le groupe CH^2OH ; ils comprennent à leur tour, des alcools primaires normaux et des alcools primaires non normaux.

2° *Alcools secondaires*, lorsqu'ils renferment le groupe CHOH ; ils se divisent également en alcools normaux et en alcools non normaux.

3° *Alcols tertiaires*, lorsqu'ils renferment le groupe C(OH).

Cette manière de représenter graphiquement l'isomérie des alcools repose sur certains faits dont nous ne citerons qu'un exemple. En effet, cette isomérie se manifeste dans les divers produits d'oxydation que fournissent les alcools. Cette oxydation se porte toujours pour les alcools saturés sur le groupe renfermant l'hydroxyle; elle se fait avec élimination d'hydrogène qui s'unit à l'oxygène de l'agent

oxydant, pour former de l'eau. Or, le groupe — CH^2OH des alcools primaires peut céder H^2 et se transformer en — CHO groupe caractéristique des aldéhydes; ces deux atomes d'hydrogène peuvent aussi être remplacés par un atome d'oxygène, et CH^2OH devient COOH, groupe caractéristique des acides.

Passons aux alcools secondaires. Le groupe CHOH de ces corps peut aussi céder deux atomes d'hydrogène pour se transformer en CO, groupe caractéristique des acétones, mais il est facile de voir que ce groupe est saturé, et qu'il est impossible de remplacer les deux atomes d'hydrogène éliminés, comme nous l'avons fait pour les alcools primaires.

Enfin les alcools tertiaires caractérisés par le groupe C(OH) ne peuvent donner ni aldéhydes, ni acides, ni acétone. Si l'oxydant est énergique, la molécule se scinde en plusieurs autres.

Les agents oxydants distinguent donc nettement les alcools les uns des autres.

1° Les alcools primaires donnent, en s'oxydant, une aldéhyde puis un acide à même nombre d'atomes de carbone que l'alcool générateur.

2° Les alcools secondaires se transforment, sous l'influence des agens oxydants, en acétones à même nombre d'atomes de carbone.

3° Les alcools tertiaires se scindent dans l'oxydation et produisent des corps dont la molécule renferme moins de carbone que l'alcool générateur.

Tout ce que nous venons de dire à propos de cette fonc-

tion primaire, secondaire et tertiaire, s'applique tout aussi bien aux alcools biatomiques, triatomiques qu'aux alcools monoatomiques ; nous y reviendrons du reste en temps et lieu.

La seconde grande classe des corps à fonction alcoolique comprend les alcools à fonction mixte.

La plupart de ces corps sont en quelque sorte des résidus d'alcools, et presque tous, à l'exception des alcools phénols, peuvent se rattacher à des alcools polyatomiques.

Nous les diviserons en six ordres en indiquant leurs fonctions, savoir :

1er Ordre. — Alcools éthers.
2e — — aldéhydes.
3e — — acétones.
4e — — acides.
5e — — phénols ou alphénols, d'après M. Grimaux
6e — — aminés.

Chacun de ces ordres peut à son tour être partagé en plusieurs familles, suivant l'atomicité de l'alcool. Nous nous réservons de faire cette division lorsque nous étudierons en particulier chacun de ces groupes.

Bien que nous ne considérions pas les phénols comme des alcools, nous nous proposons néanmoins d'en donner une classification.

Comme les corps à fonction alcoolique, les phénols peuvent se diviser en deux grandes classes :

1re Classe. — Corps à fonction exclusivement phénolique.
2e — Phénols à fonction mixte.

Les corps de la première classe peuvent se partager en plusieurs ordres suivant l'atomicité du phénol, et cette division est identiquement la même que celle des alcools, savoir :

1er Ordre. — Phénols monoatomiques.
2e — — diatomiques.
3e — — triatomiques.

Enfin, chaque ordre peut à son tour se subdiviser en plusieurs familles, savoir :

1re Famille. — Phénols répondant à la formule générale	$C^nH^{2n-6}O$
2e — — — —	$C^nH^{2n-12}O$
Etc. Etc.	

Les phénols diatomiques se subdivisent :

1re Famille. — Phénols diatomiques répondant à la formule générale,	$C^nH^{2n-6}O^2$
2e — — diatomiquerépondant à la formule générale	$C^nH^{2n-12}O^2$
3e — — diatomiques répondant à la formule générale	$C^nH^{2n-14}O^2$

Enfin les phénols triatomiques comprennent :

1re Famille. — Phénols triatomiques	$C^nH^{2n-6}O^3$
2e — — —	$C^nH^{2n-12}O^3$

Chacune de ces familles comprend en outre de nombreux isomères dont la constitution dépend de la position qu'occupent les groupes hydroxyles : 1° les uns vis-à-vis des autres ; 2° vis-à-vis des chaînes latérales.

Quant aux phénols à fonction mixte, on peut adopter pour eux la même classification que celle que nous avons faite pour les alcools à fonctions mixtes.

On connaît en effet :

1° Les phénols alcools.
2° — éthers.
3° — aldéhydes.
4° — acétones.
5° — acides.
6° — alcalis.
7° — quinones.

Chacun de ces groupes peut lui-même être subdivisé suivant la manière dont se comportent les différents corps qu'on peut y ranger.

Nous venons de jeter un coup d'œil d'ensemble sur tous les corps qui sont envisagés comme des alcools et des phénols. Nous nous proposons maintenant d'étudier successivement et d'une façon générale chacune de ces familles ; nous signalerons les nombreux isomères qui y rentrent, et nous chercherons à établir une diagnose des alcools isomères.

Nous partagerons à cette effet notre travail en deux parties.

Dans la première partie, nous étudierons les alcools proprement dits.

La seconde partie comprendra l'étude des alcools à fonction mixte.

Nous adopterons pour chacune des parties la division que nous avons établie plus haut.

PREMIÈRE PARTIE

Alcools proprement dits

1er *Ordre. — Alcools monoatomiques.*

On entend par alcool monoatomique, tout alcool qui ne renferme qu'un groupe hydroxyle susceptible d'être remplacé par du chlore, brome, iode ou un résidu halogénique acide, pour donner naissance à des éthers. On peut les considérer comme dérivant d'une molécule d'eau dans laquelle un atome d'hydrogène a été remplacé par un composé de carbone et d'hydrogène jouant le rôle d'un radical monovalent.

Cette manière d'envisager les alcools, la façon dont ils se comportent vis-à-vis des acides les rapprochent beaucoup des hydrates métalliques monoatomiques. Ces derniers peuvent en effet être regardés comme dérivant d'une molécule d'eau dans laquelle on a substitué un atome de métal à la moitié de l'hydrogène.

Ex.	HOH	C^2H^5OH	NaOH
	Eau.	Alcool.	Hydrate de sodium.

Tous les alcools monoatomiques ont un certain nombre de propriétés communes, savoir :

1° Ils sont susceptibles d'échanger leur hydroxyle contre le chlore, brome, iode, cyanogène, pour donner naissance à des *éthers simples.*

$$C^2H^5OH + HCl = H^2O + C^2H^5Cl$$

2° Ils peuvent échanger l'hydrogène du groupe OH contre le même radical hydrocarboné que celui contenu dans la molécule alcool, ou contre un autre radical alcoolique de même atomicité, pour donner naissance à des *éthers proprement dits* ou à des *éthers mixtes*.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^7\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^3H^7\\C^3H^7\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^3H^7\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

Alcool propylique. — Ether propylique. — Ether éthylpropylique.

3° Ils se combinent aux oxacides minéraux et organiques pour former des *éthers composés neutres* ou *acides* suivant l'atomicité de l'acide. Cette combinaison se fait toujours avec élimination d'un nombre de molécules d'eau égal au nombre de molécules d'alcool qui sont entrées en réaction.

$$C^4H^9OH + C^2H^3OOH - OH = H^2O + C^2H^3O - O - C^4H^9$$

Alcool butylique. — Acide acétique. — Eau. — Ether butylique Acétate de butyle.

$$CH^3OH + SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = H^2O + SO^2\left\{\begin{matrix}OCH^3\\OH\end{matrix}\right.$$

Alcool méthylique. — Acide sulfurique. — Eau. — Sulfate acide de méthyle ou acide méthylsulfurique.

$$2\left(C^2H^5OH\right) + C^4H^4O^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = 2\left(H^2O\right) + C^4H^4O^2\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Alcool éthylique. — Acide succinique. — Eau. — Succinate neutre d'éthyle.

4° Ils peuvent échanger leur radical contre l'hydrogène de l'ammoniaque, pour produire des *amines*.

$$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$$

Ethylamine. — Diéthylamine.

5° Ils forment avec les métaux alcalins des combinaisons

qui résultent de la substitution d'un atome de métal à un atome d'hydrogène, combinaisons qu'on appelle *alcoolates*.

Ex. $C^2H^5OH + K = H + C^2H^5OK$

Alcool.	Potassium.	Alcoolate de potassium.

6° Ils sont susceptibles d'échanger leur radical contre le métal des sulfhydrates ou des monosulfures pour donner naissance à des *alcools* et à des *éthers sulfurés*. Cet échange se fait d'une façon indirecte comme le montrent les exemples suivants :

$$C^2H^5OH + HCl = H^2O + C^2H^5Cl$$

$$C^2H^5Cl + KHS = KCl + C^2H^5SH$$

Chlorure d'éthyle.	Sulfhydrate de potassium.	Cholorure de potassium.	Sulfhydrate d'éthyle.

$$2(C^2H^5Cl) + K^2S = 2KCl + (C^2H^5)^2S$$

Chlorure d'éthyle.	Monosulfure de potassium.	Chlorure de potassium.	Sulfure d'éthyle.

7° Soumis à l'influence des agents réducteurs comme IH, ils régénèrent pour la plupart les hydrocarbures saturés, auxquels ils se rattachent.

$$C^2H^5OH + IH = I + C^2H^6 + H^2O$$

Alcool.	Acide iodhydrique.	Iodé.	Hydrure d'éthyle.

8° Enfin la presque totalité des alcools soumis à l'influence des agents oxydants fournit des *aldéhydes*, des *acétones*, et des *acides monoatomiques*.

Telles sont les propriétés communes à tous les alcools monoatomiques. Nous allons maintenant signaler les particularités propres à chaque famille.

1re Famille. — Alcools monoatomiques saturés, $C^nH^{2n+2}O$.

Les alcools appartenant à cette famille sont de beaucoup les plus importants en chimie organique.

Il nous sera donc permis d'entrer au sujet de cette famille dans plus de développements qu'avec les autres.

Ces composés sont appelés *alcools saturés*, parce qu'on peut les considérer comme dérivant des hydrocarbures saturés dans lesquels un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe OH.

En se basant sur les remarques que nous avons faites au commencement de notre travail, on peut diviser ces alcools en trois groupes, savoir :

1er Groupe.	Alcools primaires,	comprenant des alcools normaux et des alcools non normaux.	
2e —	Alcools secondaires,	idem	idem
3e —	Alcools tertiaires,		

Ces nombreuses divisions que nous avons établies ne suffisent cependant pas encore pour traduire toutes les isoméries des alcools. En effet, il existe deux alcools normaux secondaires de la formule $C^5H^{12}O$, trois tertiaires non normaux de la formule $C^6H^{14}O$, etc., et ces isoméres diffèrent notablement les uns des autres par leur manière d'agir vis-à-vis des réactifs, sans que chacun d'eux, dans la nomenclature suivie jusqu'à présent, ait un nom qui rende en quelque sorte compte de sa structure ou de sa fonction.

Pour obvier à cet inconvénient, M. Kolbe fait dériver tous les alcools de l'esprit-de-bois, qu'il appelle carbinol.

$$C\begin{cases}H\\H\\H\\OH\end{cases} = \text{Alcool méthylique ou carbinol.}$$

Si l'on remplace dans ce carbinol l'hydrogène par des

radicaux alcooliques monoatomiques, on arrive à avoir la formule de structure de tous les alcools monoatomiques saturés.

Si cette substitution se fait à un seul atome d'hydrogène, nous obtenons un alcool primaire.

Ex. $C\begin{cases} C^2H^5 \\ H \\ H \\ OH \end{cases}$ = Ethyl carbinol ou alcool propylique primaire.

Si la substitution porte sur deux atomes d'hydrogène, nous obtenons un alcool secondaire.

Ex. $C\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ H \\ OH \end{cases}$ = Diméthycarbinol ou alcool propylique secondaire.

Enfin si l'on effectue la substitution trois fois, on arrive aux alcools tertiaires.

Ex. $C\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ OH \end{cases}$ = Triméthylcarbinol ou alcool butylique tertiaire.

Cette manière de voir tout en laissant subsister l'ancienne division des alcools en primaires, secondaires et tertiaires, division également établie par M. Kolbe, permet de donner à certains d'entre eux un nom basé sur leur groupement moléculaire.

Ainsi, d'après cette nomenclature, nos deux alcools amyliques secondaires s'appelleront

$C\begin{cases} C^3H^7 \\ CH^3 \\ H \\ OH \end{cases}$ Propylméthy carbinol. $C\begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \\ OH \end{cases}$ Diethylcarbinol.

Les alcools tertiaires cités plus haut prendront, pour la même raison, les noms suivants :

Diméthylpropylcarbinol $C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\C^3H^7\\OH\end{cases}$

Dimethylisopropylcarbinol $C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH\begin{matrix}/CH^3\\ \backslash CH^3\end{matrix}\\OH\end{cases}$

Diethylméthylcarbinol $C\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\CH^3\\OH\end{cases}$

Ces préliminaires posés, nous allons indiquer briévement et d'une façon générale les principaux modes de formation et les propriétés de chacun des groupes établis plus haut.

1er GROUPE. — ALCOOLS PRIMAIRES.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer, ce groupe de composés comprend des alcools normaux et des alcools non normaux. Le mode de formation de ces deux sortes d'alcools est exactement le même ; tout dépend du composé dont on part. Pour obtenir des alcools normaux, nous nous adresserons à des hydrocarbures de la première classe et à des aldéhydes normales ; quant aux alcools non normaux, ils dériveront des hydrocarbures des deux dernières classes ou des aldéhydes non normales.

Modes de formation.

(1) On prépare les alcools monoatomiques primaires en traitant les hydrocarbures saturés par du chlore ou du brome ; le produit de substitution monochloré ou monobromé soumis à l'action de l'acétate d'argent ou de potassium fournit l'éther acétique, et ce dernier traité par la potasse se scinde en acétate de potassium et en alcool.

Ex. $C^2H^6 + Cl^2 = HCl + C^2H^5Cl$
Ethane. Chlore. Acide chlorhydrique. Chlorure d'éthyle.

$C^2H^5Cl + C^2H^3O\ OAg = AgCl + C^2H^3O.\ OC^2H^5$
Chlorure d'éthyle. Acétate d'argent. Chlorure d'argent. Acétate d'éthyle.

$C^2H^3O.\ OC^2H^5 + KHO = C^2H^3O.\ OK + C^2H^5OH$
Acétate d'éthyle. Potasse. Acétate de potasse. Alcool éthylique.

Lorsque l'hydrocarbure sur lequel agit le chlore renferme plus de deux atomes de carbone, il se forme, indépendamment du chlorure primaire, une certaine quantité de chlorure secondaire, de sorte qu'on obtient finalement un mélange d'alcool primaire, et d'alcool secondaire (1). L'équation suivante rend compte de cette formation.

$xCH^3 - CH^2 - CH^3 + xCl^2 = y[CH^3 - CH^2 - CH^2Cl] +$
Propane. Chlore. Chlorure de propyle primaire.

$(x-y)CH^3 - CHCl - CH^3 + xHCl$
Chlorure de propyle secondaire. Acide chlorhydrique.

D'après la constitution des deux premiers termes de la série des hydrocarbures saturés, il est facile de comprendre qu'ils ne peuvent donner ni alcool secondaire ni alcool tertiaire.

(2). Ces alcools s'obtiennent encore par l'hydrogénation des aldéhydes. Cette hydrogénation peut se faire de deux manières :

I. en traitant l'aldéhyde par de l'amalgame de sodium.

$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CHO + H^2 = CH^3 - CH2 - CH^2 - CH^2OH$
Aldéhyde butyrique normal. Hydrogène. Alcool butylique normal primaire.

$(CH^3)(CH^3) \rangle CH - CHO + H^2 = (CH^3)(CH^3) \rangle CH - CH^2OH$
Aldéhyde isobutyrique. Hydrogène. Alcool butylique normal primaire.

(1) Wisclicenus. Lehrbuch der organischen chemie, p. 185.

II. En traitant l'aldéhyde par de l'hydrate de calcium ; il se forme dans ces conditions le sel de calcium correspondront à cette aldéhyde ainsi que l'alcool de la même série.

$$4(C^5H^{10}O) + CaH^2O^2 = (C^5H^9O^2)^2Ca + 2(C^5H^{11}OH)$$

Aldéhyde valérique.	Hydrate de calcium.	Valérate de calcium.	Alcool amylique.

(3) Ces alcools peuvent encore se préparer au moyen des alcools secondaires correspondants (1).

On transforme l'alcool secondaire en éther iodhydrique, on réduit ensuite celui-ci au moyen de l'hydrogène naissant pour obtenir l'hydrocarbure saturé qui, traité par du chlore, fournit un mélange de chlorures primaire et secondaire auquel on fait subir les traitements que nous avons indiqués plus haut.

(4) Enfin on peut encore obtenir les alcools en soumettant les chlorures ou les anhydrides acides à l'action de l'amalgame de sodium.

$$C^4H^7OCl + 2H^2 = C^4H^9OH + HCl$$

Chlorure de butyryle.	Hydrogène.	Alcool butylique.	Acide chlorhydrique.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\C^3H^5O\end{matrix}\right\}O + 2H^2 = C^3H^7OH + C^3H^6O^2$$

Anhydride propionique.	Hydrogène.	Alcool propylique.	Acide propionique.

Tels sont les principaux modes de formation de ces alcools. Beaucoup d'entre eux se rencontrent dans la nature.

Structure et dérivés de ces alcools. — Tous les alcools primaires monoatomiques peuvent être considérés comme du gaz des marais dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe hydroxyle et un autre atome d'hy-

(1) Chorlemmer. B. s. ch., t. XII, p. 358.

drogène par un radical hydrocarboné C^nH^{2n+1}. On peut les appeler des *monalkylcarbinols* (1), le terme *monalkil* étant appliqué aux radicaux C^nH^{2n+1}. Dans le cas où C^nH^{2n+1} dérive d'un hydrocarbure normal, l'alcool est normal, et dans le cas où ce radical appartient aux hydrocarbures non normaux, l'alcool devient isoalcool.

Ex. $C\begin{cases}CH^2 - CH^2 - CH^3\\ H\\ H\\ OH\end{cases}$ $C\begin{cases}CH\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}\\ H\\ H\\ OH\end{cases}$

Alcool butylique normal primaire ou propylcarbinol. — Alcool isobutylique primaire ou isopropylcarbinol.

Nous avons déjà signalé, à propos des alcools monatomiques en général, un certain nombre de dérivés pouvant se rattacher aux corps qui nous occupent. Nous n'y reviendrons par conséquent pas et nous nous bornerons à indiquer les dérivés propres aux alcools primaires.

Dérivés oxydés. Aldéhydes. Acides. Soumis à une oxydation ménagée, ces alcools se transforment d'abord en aldéhydes

$$CH^3 - CH^2 - CH^2OH + O = H^2O + CH^3 - CH^2 - CHO$$

Alcool propylique. — Oxygène. — Eau. — Aldéhyde propylique.

ou, pour généraliser :

$$C\begin{cases}C^nH^{2n+1}\\ H\\ H\\ OH\end{cases} + O^2 = H^2O + C\begin{cases}C^nH^{2n+1}\\ H\\ O\end{cases}$$

Monalkylcarbinol (1). — Oxygène. — Eau. — Monalkylaldéhyde.

Sous l'influence d'une oxydation plus énergique ils fournissent des acides monoatomiques.

(1) Wisclicenus. Lehrbuch der organischem chemie, p. 180.

$$C\begin{cases}C^nH^{2n+1}\\H\\H\\OH\end{cases} + O^2 = H^2O + C\begin{cases}C^nH^{2n+1}\\=O\\OH\end{cases}$$

Monalkyl-carbinol. Oxygène. Eau. Acide gras.

Dérivés obtenus par l'intermédiaire du chlore ou du brome. — Ces métalloïdes transforment d'abord les alcools primaires en aldéhydes, ceux-ci à leur tour subissent l'action du chlore ou brome et donnent un grand nombre de produits parmi lesquels se trouvent des aldéhydes chlorées.

Ex. $$C^2H^6O + Cl^2 = Cl^2H^2 + C^2H^4O$$

Alcool. Chlore. Acide chlorhydrique. Aldéhyde.

$$C^2H^4O + Cl^6 = 3HCl + C^2HCl^3O$$

Aldéhyde. Chlore. Acide chlorhydrique. Aldéhyde trichlorée.

Dérivés obtenus par déshydratation. — Les agents déshydratants enlèvent à ces alcools une molécule d'eau pour les transformer en hydrocarbures C^nH^{2n}.

Dérivés nitrés. — Les éthers iodhydriques des alcools primaires mis en présence du nitrate d'argent, subissent une double décomposition pour donner naissance à des composés nitrés isomères avec les éthers nitreux. Ces derniers sont envisagés comme dérivant de l'acide azoteux dans lequel l'hydrogène a été remplacé par un radical alcoolique, tandis que leurs isomères peuvent être considérés comme dérivant des hydrocarbures saturés dans lesquels un atome d'hydrogène a été remplacé par le radical AzO^2.

$$AzO.OH + CH^3 - CH^2 - CH^2OH = H^2O + CH^3 - CH^2 - CH^2O - OAz$$

Acide azoteux. Alcool propylique. Eau. Azotite de propyle.

$$AzO^2Ag + CH^3 - CH^2 - CH^2I = AgI + CH^3 - CH^2 - CH^2\,AzO^2$$

Azotite d'argent. Iodure de propyle. Nitropropane.

Dans la théorie actuelle on interprète cette isomérie de la façon suivante : On dit que dans les cas des éthers azoteux le radical alcoolique est uni à l'azote par l'intermédiaire de l'oxygène, tandis que dans le second cas, il serait en rapport direct avec lui.

Quoi qu'il en soit, ces composés nitrés, qu'on obtient tout aussi bien avec les alcools secondaires et tertiaires, nous permettent d'établir une diagnose entre ces différents alcools. Si l'on traite ces dérivés nitrés primaires, par du nitrite de potassium et de l'acide sulfurique, on obtient de nouveaux produits de substitution qu'on appelle acides nitroliques. Ces acides sont solubles dans la potasse en donnant une liqueur d'un rouge très-intense.

L'équation suivante rend compte de la réaction qui se passe :

$$CH^3 - CH^2 - CH^2AzO^2 + AzO^2H = CH^3 - CH^2 - C \begin{matrix} \diagup AzO^2 \\ \diagdown AzOH \end{matrix} + H^2O$$

Nitropropane. Acide azoteux. Acide propylnitrolique. Eau.

Nous verrons à propos des alcools secondaires la différence qui existe entre les acides nitroliques et leurs isomères les pseudonitrols.

Dérivés organométalliques. — Ces dérivés sont communs à tous les alcools monoatomiques saturés. Ils résultent de la combinaison des radicaux alcooliques avec les métaux, et le nombre de radicaux combinés varie avec l'atomicité du métal.

Ex. $Zn'' \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$ $Bn''' \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$

Zinc méthyle. Bismuthtriéthyle.

2° GROUPE. — ALCOOLS SECONDAIRES PRÉMATURÉS.

Comme les alcools primaires, les secondaires peuvent être normaux ou non normaux. Le mode de formation de ces deux catégories d'alcools secondaires est également le même, leur structure dépendant de celle des corps dont ils dérivent.

On les obtient :

Par l'action de l'hydrogène naissant sur les acétones.

$$CH^3 - Co - CH^3 + H^2 = CH^3 - CHOH - CH^3$$

Acétone. Alcool propylique secondaire. (Alcool secondaire normal).

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right> CH - CO - CH^3 + H^2 = \left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right> CH - CH \left<\begin{matrix}OH\\CH^3\end{matrix}\right.$$

Méthylisopropyl acétone. Hydrogène. Méthyisopropyl-carbinol. (Alcool secondaire non normal).

2) On combine les hydrocarbures C^nH^{2n} avec l'acide iodhydrique : les iodures secondaires obtenus dans ces conditions sont traités par l'acétate d'argent et l'éther acétique résultant est saponifié par la potasse.

1) $$CH^3 - CH = CH^2 + IH = CH^3 - CHI - CH^3$$

2) $$CH^3 - CHI - CH^3 + C^2H^3OOAg = AgI + C^2H^3O - OCH \left<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

3) $$C^2H^3O - OCH \left<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + KHO = C^2H^3OOK + CH^3 - CHOH - CH^3$$

3) On combine les hydrocarbures C^nH^{2n} avec l'acide sulfurique plus ou moins concentré suivant l'altérabilité de l'hydrocarbure, et on distille l'éther acide résultant avec l'eau ou un alcali ;

$$CH^3 - CH = CH^2 + SO^2 \left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = SO^2 \left\{\begin{matrix}OCH \left<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.\\OH\end{matrix}\right.$$

Propyléne. Acide sulfurique. Sulfate acide d'isopropyle.

$$SO^2\begin{cases}OCH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\\OH\end{cases} + K^2H^2O^2 = SO^2\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + CH^3 - CHOH - CH^3$$

Sulfate acide d'isopropyle. — Potasse. — Sulfate de potassium. — Alcoool propylique secondaire.

Avec l'éthylène on obtiendra naturellement de l'alcool éthylique primaire, ce composé ne pouvant pas avoir d'isomère secondaire.

Ces deux modes de formation des alcools secondaires, permettent de les préparer en partant des alcools primaires. En effet il suffit de déshydrater ces derniers et de soumettre les hydrocarbures C^nH^{2n} résultant aux divers traitements indiqués plus haut.

4° On obtient encore les alcools secondaires au moyen des primaires en suivant un procédé encore plus élégant. Ce procédé permet en même temps de préparer chacun des termes de la série en partant du terme précédent.

Il consiste à former le nitrile de l'alcool primaire, à traiter ensuite ce nitrile par l'hydrogène naissant pour produire la monamine; cette amine soumise à l'action de l'acide azoteux se décompose en azote et en alcool secondaire qui s'unit à l'excès d'acide pour former l'éther azoteux. Il suffit de chauffer ce dernier avec de la potasse pour mettre en liberté l'alcool secondaire (1).

Ex. $$C^2H^5Cl + CAzK. = KCl + C^2H^5CAz$$

Chlorure d'éthyle. — Cyanure de potassium. — Chlorure de potassium. — Cyanure d'éthyle ou propionitrile.

$$CH^3 - CH^2 - CAz + H^4 = AzH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3$$

Propionitrile. — Hydrogène. — Propylamine.

$$AzH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3 + AzO^2H = H^2O + CH^3 - CHOH - CH^3 + Az^2$$

Propylamine. — Acide azoteux. — Eau. — Alcool propylique secondaire. — Azote.

(1) Liersch. Bulletin de la Société chimique, t. II. p. 127; Linnemann, Même recueil, t. XVII, p. 217, et Linnemann et Zotta, ibid., t. XVII, p. 508.

Au lieu de préparer l'amine comme nous venons de l'indiquer, on pourrait la former en traitant l'iodure alcoolique primaire avec de l'ammoniaque.

5) Enfin on peut produire ces alcools en partant des glycols secondaires primaires qu'on transforme en monochlorhydrine, et traitant celle-ci par l'hydrogène naissant.

$$CH^3 - CH^2 - CHOH - CH^2Cl + H^2 = CH^3 - CH^2 - CHOH - CH^3 + HCl$$

Monochlorhydrine butylénique. — Alcool butylique normal secondaire.

Enfin beaucoup de ces alcools accompagnent l'alcool éthylique dans les produits de la fermentation des jus sucrés ; d'autres se forment par des procédés spéciaux.

Structure et dérivés. — Ces alcools peuvent être considérés comme dérivant du gaz des marais dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe hydroxyle et deux autres atomes par deux radicaux C^nH^{2n+1}. Comme pour les alcools primaires, ces alcools seront normaux ou non normaux suivant la nature des radicaux qui entrent dans leur molécule.

M. Wisclicenus appelle les alcools secondaires des *dialkylcarbinols.*

Leur formule générale répond à

$$C\begin{cases} C^nH^{2n+1} \\ C^{n'}H^{2n'+1} \\ H \\ OH \end{cases}$$

Ces alcools peuvent donner naissance à des éthers, amines, etc.... Comme tous les alcools monoatomiques en général.

Dérivés oxydés. — Les agents oxydants transforment les alcools secondaires en acétones.

$$CH^3 - CH^2 - CH\langle^{OH}_{CH^3} + O = H^2O + CH^3 - CH^2 - CO - CH^3$$

Alcool butylique secondaire. — Oxygène. — Eau. — Méthyléthylacétone.

Une oxydation plus avancée scinde la molécule acétone en un ou deux acides qui ne renferment pas individuellement le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool générateur. Ainsi l'acétone ci-dessus fournit une double molécule d'acide acétique. Nous avons vu que, placés dans les mêmes conditions, les alcools primaires fournissent d'abord une aldéhyde puis un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool oxydé.

Dérivés obtenus par déshydratation.—Les agents déshydratants, et pour beaucoup d'alcools secondaires la chaleur seule, scindent ces composés en eau et hydrocarbures biatomiques. Cette facilité avec laquelle ces alcools retournent aux hydrocarbures C^nH^{2n} a empêché jusqu'à présent la préparation de leurs éthers sulfuriques acides.

Dérivés nitrés. — Les dérivés nitrés des alcools secondaires, isomères avec leurs éthers azoteux et isomères aussi avec les dérivés nitrés des alcools primaires déjà signalés, s'obtiennent comme ces derniers en traitant les iodures alcooliques secondaires par le nitrite d'argent.

$$CH^3-CHI-CH^3+AgAzO^2=AgI+CH^3-CH\langle^{AzO^2}_{CH^3}$$

Iodure de propyle secondaire. — Azotite d'argent. — Iodure d'argent. — Isonitropopane.

Si l'on vient à traiter ces corps nitrés par de l'azotite de potassium et de l'acide sulfurique ils donnent naissance à des pseudonitrols isomères avec les acides nitroliques, en même temps que la liqueur au sein de laquelle ils se forment se colore en bleu. Or, nous avons vu que dans le cas des alcools primaires on obtient une coloration rouge.

$$CH^3 - CH\begin{matrix} \diagup Azo^2 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} + AzO^2H = H^2O + \begin{matrix} CH^3 & & AzO^2 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C & \\ & \diagup \; \diagdown & \\ CH^3 & & AzO \end{matrix}$$

Isonitropropane. Acide azoteux. Eau. Propylpseudonitrol.

Au point de vue des fonctions il existe une différence essentielle entre les acides nitroliques et les pseudonitrols. Tandis que les premiers sont des acides énergiques, les seconds sont indifférents. Les formules de structure adoptées par la théorie actuelle rendent parfaitement compte de cette isomérie,

$$CH^3 - CH^2 - C\begin{matrix} \diagup AzO^2 \\ = AzOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^3 & & AzO^2 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C & \\ & \diagup \; \diagdown & \\ CH^3 & & AzO \end{matrix}$$

Acide propylnitrolique. Propylpseudonitrol.

Un fait important vient à l'appui de cette manière de voir. Les acides nitroliques renferment le groupe AzoH uni par une double atomicité; or si l'on cherche à remplacer ce groupe par des éléments monovalents il en faudra deux. En effet on obtient un nitropopane bibromé lorsqu'on traite l'acide propylnitrolique par du brome $CH^3—CH^2—CBr^2Azo^2$. Il n'en est pas de même des pseudonitrols comme l'indique la formule du propylpseudonitrol. En effet celui-ci traité par du brome ne peut fournir que de l'isonitropopane monobromé, qui répond à

$$\begin{matrix} CH^3 & & AzO^2 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C & \\ & \diagup \; \diagdown & \\ CH^3 & & Br \end{matrix}$$

3° GROUPE. — ALCOOLS TERTIAIRES.

Les alcools tertiaires sont tous des isoalcools et dérivent des hydrocarbures secondaires et tertiaires. En effet d'après la définition que nous avons donnée des alcools saturés, ces composés dérivent des hydrocarbures saturés dans lesquels un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe hydroxyle. Or, les hydrocarbures normaux ne renferment d'après la théorie, que des groupes $-CH^3$ et $-\overset{|}{C}H^2$, ils ne peuvent donc, d'après notre définition, donner naissance qu'à des alcools primaires et à des alcools secondaires renfermant les groupes CH^2OH et $CHOH$.

Principaux modes de préparation :

1) Ces alcools peuvent s'obtenir en partant de certains alcools primaires non normaux. D'après la théorie il faut pour que cette transformation puisse s'effectuer, que le groupe CH^2OH de l'alcool primaire soit uni à un groupe CH. Lorsque l'alcool présente ces conditions on commence par le convertir en son hydrocarbure C^nH^{2n}, on combine celui-ci avec de l'acide iodhydrique, l'éther tertiaire résultant est transformé en éther acétique qu'il suffit de saponifier pour obtenir l'alcool tertiaire.

Ex.

```
CH³ CH³                      CH³ CH³
   \/                           \/
   CH      =   H²O   +          C
   |                            ||
  CH²OH                        CH²
Alcool isobuty-              Isobutylène.
lique primaire.

CH³ CH³                      CH³ CH³
   \/                           \/
   C       +   IH    =          CI
   ||                           |
  CH²                          CH³
Isobutylène.                  Iodure
                        d'isobutyle tertiaire.
```

$$\begin{matrix} CH^3CH^3 \\ \vee \\ CI \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + C^2H^3OOAg = AgI + \begin{matrix} CH^3CH^3 \\ \vee \\ COOC^2H^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Iodure d'isobutyle. — Acétate d'argent. — Iodure d'argent. — Acétate d'isobutyle tertiaire

$$\begin{matrix} CH^3CH^3 \\ \vee \\ COOC^2H^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + KHO = C^2H^3OOK + \begin{matrix} CH^3CH^3 \\ \vee \\ COH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Acétate d'isobutyle. — Potasse. — Acétate de potasse. — Alcol butylique tertiaire

Au lieu de passer par les éthers iodhydrique et acétique, on peut combiner directement ces hydrocarbures avec l'acide sulfurique et décomposer l'éther acide au moyen de l'eau ou d'un alcali.

2) Une autre méthode fort élégante trouvée par M. Boutlehrow consiste à traiter les composés

$$Zn\begin{cases} C^nH^{2n+1} \\ C^nH^{2n+1} \end{cases}$$

par le chlorure des radicaux acides. Dans le premier temps de l'opération il se forme les composés suivants :

$$\begin{matrix} C^mH^{2m+1} \\ | \\ CO \\ | \\ Cl \end{matrix} + 2\,Zn\begin{cases} C^nH^{2n+1} \\ C^nH^{2n+1} \end{cases} = \begin{matrix} \diagup C^mH^{2m+1} \\ C - C^nH^{2n+1} \\ | \diagdown C^nH^{2n+1} \\ O - Zn - C^nH^{2n+1} \end{matrix} + Zn\begin{matrix} \diagup CL \\ \diagdown C^nH^{2n+1} \end{matrix}$$

Chloruro acido. — Zinc alkylo.

Si l'on traite le mélange par de l'eau on obtient de l'oxyde de zinc, un hydrocarbure C^nH^{2n+2} et le carbinol. Supposons que nous ayons pris du chlorure de propionyle et du zinc méthyle ; les produits de la réaction auront pour formule

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ \diagdown CH^3 \\ C — CH^3 \\ \diagdown O — Zn — CH^3 \end{matrix} + H^2O = ZnO + CH^4 + \begin{matrix} C^2H^5 \\ C — CH^3 \\ \diagdown CH^3 \\ OH \end{matrix}$$

Nouveau composé. Eau. Oxyde de zinc. Méthane. Alcool amylique tertiaire ou diméthyléthylcarbinol.

3) M. Boutleroff (1) a appliqué à la préparation de deux alcools tertiaires le procédé qui sert à produire l'hydrate de térpilène. Il a chauffé dans un tube de l'isobutylène avec un peu d'eau acidulée et a obtenu par synthèse directe du triméthylcarbinol.

L'heptylène lui a fourni dans les mêmes conditions du pentaméthyléthol.

Il existe encore d'autres méthodes de formation de ces alcools, mais elles ne sont pas générales, et sont restreintes à certains d'entre eux seulement.

Structure et dérivés. — La théorie actuelle attribue aux alcools tertiaires la formule de constitution suivante.

$$C \begin{cases} C^nH^{2n+1} \\ C^{n'}H^{2n'+1} \\ C^{n''}H^{2n''+1} \\ OH \end{cases}$$

Il résulte de ce schéma que tous ces composés renferment le groupe C(OH).

Dérivés oxydés. — A ces alcools ne se rattachent ni aldéhydes, ni acétones, ni acides possédant un nombre d'atomes de carbone équivalant à celui de l'alcool. Soumis à l'influence des agents oxydants, ils se scindent en acides

(1) Boutleroff. Bulletin de la Société chimique, t. XXV, p. 395.

ou en acétones suivant leur constitution, mais ces dérivés, comme nous l'avons déjà fait remarquer, sont toujours plus pauvres en carbone que l'alcool générateur.

Exemple d'un alcool se scindant en acides et acétone :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ CH<\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \end{matrix} + O^6 = CH^3 - COOH + Co^2 + CO<\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} + 2H^2O$$

Diméthylisopropyl-carbinol. Oxygène. Acide acétique. Acide carbonique. Acétone. Eau.

Le diméthylpropylcarbinol isomère avec ce dernier ne fournit au contraire rien que des acides. L'oxydation le transforme en acide acétique, acide propionique et acide carbonique.

Dérivés nitrés. — Les dérives mononitrés correspondant à ces alcools s'obtiennent comme ceux qui se rattachent aux alcools primaires et secondaires. Ils ont pour formule générale

$$C\begin{cases} C^nH^{2n+1} \\ C^{n'}H^{2n'+1} \\ C^{n''}H^{2n'+1} \\ AzO^2 \end{cases}$$

Ils se distinguent de leurs isomères en ce que traités par l'azotite de potassium et l'acide sulfurique, ils ne fournissent ni acides nitroliques, ni pseudonitrols.

Quant aux autres propriétés de ces alcools, elles sont à peu de chose près les mêmes que celles des deux premiers groupes. Du reste ces corps n'ont pas été l'objet d'une étude aussi approfondie que l'ont été leurs isomères ; cependant on a remarqué qu'ils se scindent peut-être encore plus facilement en eau et en hydrocarbure C^nH^{2n} que ne *le font les alcools* secondaires.

De l'ensemble des propriétés des trois groupes d'alcools

que nous venons d'étudier, il est facile de voir qu'on peut les distinguer :

1° Par leurs produits d'oxydation;

2° Par leurs dérivés nitrés.

MM. Cahours et Demarçay (1) ont indiqué dans ces derniers temps un autre moyen qui permet de les différencier et de les séparer les uns des autres. Ces savants ont remarqué qu'en faisant agir un poids déterminé d'acide oxalique sur un même poids d'alcool primaire et d'alcool secondaire, le premier fournissait bien plus d'éther oxalique que le second. Ils ont constaté en outre que les alcools tertiaires placés dans les mêmes conditions ne s'éthérifiaient pas, mais qu'ils se dédoublaient en eau et en hydrocarbure diatomique correspondant.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer au commencement de ce travail, M. Berthelot admet une classe d'alcools d'hydratation. Or, il est aisé de voir, d'après les différents modes de formation des alcools secondaires et tertiaires, que les alcools de M. Berthelot se confondent avec ceux de ces derniers groupes ; la fonction secondaire ou tertiaire dépendra de la nature de l'hydrocarbure biatomique qui a servi de point de départ.

Nous pourrions en dire autant de la classe des pseudo-alcools instituée dans le temps par M. Wurtz. Tous ces alcools sont ou secondaires ou tertiaires.

Les alcools monoatomiques primaires de la formule $C^nH^{2n+2}O$, actuellement connus, sont les suivants :

ALCOOLS NORMAUX.

	Points d'ébullition.
Alcool méthylique ou carbinol	
$CH^3 — OH$	66-67°

(1) Cahours et Demarçay. Bulletin de la Société chimique, t. XXIX, p. 486.

Alcool éthylique ou méthylcarbinol
$CH^3 - CH^2OH$ 78°

Alcool propylique ou éthylcarbinol
$CH^3 - CH^2 - CH^2OH$ 97°.4

Alcool butylique ou propylcarbinol
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$ 116°-117°

Alcool amylique ou butylcarbinol
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$ 137°

Alcool hexylique ou amylcarbinol
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$ 157°-158°

Alcool heptylique ou hexylcarbinol
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$ 175°-177°

Alcool octylique ou heptylcarbinol
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$ 190°-192°

Remarque. — En général, pour chaque CH^2 ajouté à la formule d'un alcool, le point d'ébullition monte en moyenne de 19°.

Alcools primaires non normaux.

Les trois premiers termes ne peuvent avoir d'isomères de ce genre.

Point d'ébullition.

Alcool butylique de fermentation ou isopropylcarbinol
$(CH^3)(CH^3) > CH - CH^2OH$ 108°.4

Alcool amylique de fermentation ou isobutylcarbinol
$(CH^3)(CH^3) > CH - CH^2 - CH^2OH$ 129°-130°

Alcool cétylique $C^{16}H^{34}O$
Alcool cérylique $C^{27}H^{56}O$
Alcool myricique $C^{30}H^{62}O$

Alcools secondaires actuellement connus.

ALCOOLS NORMAUX.

Points d'ébullition.

Alcool isopropylique ou diméthylcarbinol
$CH^3 - CHOH - CH^3$ 82°.8

Alcool butylique ou méthyléthylcarbinol
OH
/
$CH^3 - CH^2 - CH$ 96°-98°
\
CH^3

Alcool amylique α ou méthylpropylcarbinol
OH
/
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH$ 118°-119°
\
CH^3

Alcool amylique β ou diéthylcarbinol
$CH^3 - CH^2 - CHOH - CH^2 - CH^3$ 116°-117°

Alcool hexylique β ou méthylbutylcarbinol
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CHOH - CH^3$ 137°

Alcool hexylique ou éthylpropylcarbinol
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CHOH - CH^2 - CH^3$ 134°

Alcool heptylique ou dipropylcarbinol
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH\,OH - CH^2 - CH^2 - CH^3$ 149°

Alcool octylique ou métylhexylcarbinol
$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CHOH - CH^3$ 179°

Il ne peut pas exister d'isomères de ce genre pour les quatre premiers termes.

ALCOOLS NON NORMAUX.

Alcool amylique ou méthylisopropylcarbinol
CH^3 OH
\ /
$CH - CH$ 108°
/ \
CH^3 CH^3

Alcool hexylique ou pinacolique	
CH^3 \ $CH^3 — C — CH$ (OH) / CH^3 — CH^3	120°,5
$(CH^3)_2 — C(CH^3) — CH(OH) — CH^3$	
Alcool heptylique ou diisopropylcarbinol	
$(CH^3)_2 CH — CH OH — CH (CH^3)_2$	131°-132°
Alcool heptylique ou méthylisamylcarbinol (1)	
$CH^3 — CH (OH) — CH^2 — CH^2 — CH (CH^3)_2$	148°- °

Il est à remarquer que les alcools secondaires normaux ont un point d'ébullition inférieur à celui de leurs primaires correspondants et les alcools secondaires non normaux présentent à leur tour ce même caractère vis-à-vis des secondaires non normaux.

Alcools tertiaire saturés.

Les trois premiers termes ne peuvent pas posséder d'isomères de ce genre :

Termes connus.		Point d'ébullition
Alcool butylique ou triméthycorbinol	$(CH^3)_3 C — OH$	83-84°
— amylique ou éthyldiméthylcarbinol	$(CH^3CH^2)(CH^3)_2 C — OH$	96,97°

(1) Rohn. Bulletin de la Société chimique, t. XXX, p. 509.

— hexylique ou diméthylpropylcarbinol.	CH^3 OH C CH^3 CH^2—CH^2—CH^3	115°
— — ou diméthylisopropylcarbinol.	CH^3 OH C CH^3 CH CH^3 CH^3	112°-113°
— — ou diéthylméthylcarbinol.	CH^3—CH^2 CH^3 C CH^3—CH^2 OH	120°
— heptylique ou triéthylcarbinol.	CH^3—CH^2 CH^2—CH^3 C CH^3—CH^2 OH	140.142°
— — ou diméthylisobutylcarbinol.	CH^3 OH C CH^3 CH CH^3 CH^2 CH^3	129.131°
— — ou pentaméthyléthol.	CH^3 OH CH^3—C—C—CH^3 CH^3 CH^3	131.132
— octylique ou propyldiéthylcarbinol.	CH^3—CH^2 OH C CH^3—CH^2 CH^2—CH^2—CH^3	145.155°

Le point d'ébullition de ces alcools est situé plus bas encore que celui des secondaires non normaux.

Quant aux termes suivants, leur étude n'est pas encore suffisamment avancée pour qu'on puisse les classer : nous ne ferons que les citer.

Alcool nonylique	$C^9H^{20}O$ bouillant à	200°
— décylique	$C^{10}H^{22}O$ —	210-215°

2° Famille. — Alcools monoatomiques répondant à la formule $C^nH^{2n}O$. Alcools acétyliques d'après M. Berthelot.

Les alcools appartenant à cette série sont peu nombreux et sont loin de se ressembler, à part quelques-uns, au point de vue de leur mode de formation et de leurs propriétés chimiques.

Le premier d'entre eux a été découvert par M. Berthelot, qui l'a obtenu en agitant pendant très-longtemps de l'acide sulfurique avec de l'acétylène, transformant l'acide vinylsulfurique obtenu en sel de baryte, régénérant l'acide et le distillant avec de l'eau.

L'*alcool acétylique* est recueilli dans le récipient et desséché sur du carbonate de potasse.

$$C^2H^2 + SO^2\begin{cases}OC^2H^3\\OH\end{cases} = SO^2\begin{cases}OC^2H^3\\OH\end{cases}$$

Acétylèni, — Acide sulfurique. — Acide vinylsulfurique.

$$SO^2\begin{cases}OC^2H^3\\OH\end{cases} + H^2O = C^2H^3OH + SO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Acide vinylsulfurique. — Eau. — Alcool acétylique. — Acide sulfurique.

Ce corps est peu stable et son étude n'a pas été poussée plus loin.

On pourrait considérer l'éthyline monochloré, monobromé, comme ses éthers simples.

Or, ces composés se scindent sous l'influence de la potasse en chlorure ou bromure de potassium et acétylène, par conséquent l'alcool correspondant doit appartenir au groupe des alcools secondaires. Sa structure répondrait donc à $CH^2 = CHOH$.

Alcool allylique. Cet alcool est le plus important de la série. Il renferme le radical C^3H^5 analogue à celui de la

glycérine, mais en différant par sa structure et sa fonction. En effet, tandis que, dans ce dernier alcool, $C^3H^{5'''}$ est triatomique, dans l'alcool allylique ce radical est monoatomique. Le schéma suivant rend compte de cette fonction.

$$\underset{\text{Allyle.}}{CH^2 = CH - CH^2} \qquad \underset{\text{Glycéryle.}}{\overset{}{\underset{|\quad\ |\quad\ |}{CH^2 - CH - CH^2}}}$$

Du reste, l'alcool allylique peut s'obtenir en partant de la glycérine, et réciproquement celle-ci peut être produite en partant de l'alcool allylique. C'est un des plus beaux exemples de modification isomérique qu'éprouvent les composés organiques sous l'influence de certains agents.

Il s'obtient de différentes manières :

1° En chauffant lentement jusqu'à 230° et puis à 260° un mélange de 4 parties de glycérine et de 1 partie d'acide oxalique. Il se produit dans ces conditions une monoformine glycérique qui sous l'influence de la chaleur se scinde en acide carbonique et alcool allylique.

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + C^2O^2\left\{\begin{matrix}OH\\ \\OH\end{matrix}\right. = C^3H^5\left\{\begin{matrix}OCHO\\OH\\OH\end{matrix}\right. + CO^2 + H^2O$$

Glycérine. Ac. oxalique. Monoformine.— Ac. carbonique.— Eau.

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}CHO\\OH\\OH\end{matrix}\right. = CO^2 + H^2O + C^3H^5OH$$

Monoformine. Acide carbonique. Eau. Alcool allylique.

2° On peut encore partir de l'iodure d'allyle qu'on obtient en traitant la glycérine par de l'iode, transformant le composé C^3H^5I en éther acétique et saponifiant ce dernier.

3° Enfin on peut l'obtenir en saponifiant l'essence de moutarde ou sulfocyanate d'allyle.

Cet alcool possède les propriétés générales des alcools

primaires. Ainsi une oxydation ménagée le transforme en aldéhyde acrylique ou acroléine. Structure, $CH^2=CH-CH^2OH$.

Il n'est pas saturé comme l'indique la formule. Aussi peut-il se combiner directement au chlore, au brome pour donner naissance à la dichlorhydrine, le dibromhydrine glycérique.

$$CH^2 = CH - CH^2OH + Cl^2 = CH^2Cl - CHCl - CH^2OH$$

Alcool allylique. Chlore. Dichlorhydrine glycérique.

Ses éthers simples ne sont autre chose que les dérivés monobromés, monochlorés, etc..., du propylène. Comme l'alcool lui-même, ces composés peuvent s'unir directement au brome et au chlore, etc..., pour former la trichlorhydrine, le tribromhydrine, etc...

$$CH^2 = CH - CH^2Br + Br^2 = CH^2Br - CHBr - CH^2Br$$

Bromure d'allyle. Brome. Tribromhydrine.

Alcool pseudodiallylique. $CH^2{:}CH - CH^2 - CH^2 - CH(OH) - CH^3$. S'obtient en combinant le diallyle avec l'acide iodhydrique, transformant l'éther simple en éther acétique et saponifiant; sa constitution répond à celle d'un alcool secondaire. Peu connu.

Alcool mentholique. $C^{10}H^{20}O$. Constitue le stéaroptène de l'essence de menthe poivrée.

L'essence du Japon est formée par cet alcool à peu près pur. Ce composé a été peu étudié; cependant on connaît un certain nombre de ses éthers. La manière dont il se comporte vis-à-vis des oxydants paraît le rapprocher des alcools secondaires ou tertiaires. En effet, d'après Oppenheim, il ne fournirait ni aldéhyde, ni acide.

Alcools tertiaires répondant à la formule $C^nH^{2n}O$.

Ces alcools ont été découverts par M. Saytzeff (1), qui jusqu'à présent en a préparé quatre.

L'auteur traite les acétones C^nH^{2n+1} - CO - C^nH^{2n+1} par de l'iodure d'allyle et du zinc, et décompose ensuite par l'eau le produit de la réaction. L'auteur interprète cette action de la façon suivante.

$$CO\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right. + C^3H^5I = \begin{matrix} CH^3 & & C^3H^5 \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & C & \\ & \diagup\;\diagdown & \\ CH^3 & & OZnI \end{matrix}$$

Acetone. Iodure d'allyle. Nouveau composé.

$$\begin{matrix} CH^3 & & C^3H^5 \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & C & \\ & \diagup\;\diagdown & \\ CH^3 & & OZnI \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} CH^3 & & C^3H^5 \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & C & \\ & \diagup\;\diagdown & \\ CH^3 & & OH \end{matrix} + ZnIOH$$

Nouveau composé. Eau. Allyldiméthyl-carbinol. Oxyiodure de zinc.

L'auteur en suivant ce procédé a préparé trois autres alcools appartenant à cette série et en a étudié les propriétés.

Pour ce qui est des propriétés physiques, M. Saytzeff a remarqué que la différence entre leurs points d'ébullition et les points d'ébullition des éthers acétiques correspondants est égale à 18°,4, et que pour les alcools connus et leurs éthers, en prenant pour point de comparaison le triméthylcarbinol et son éther acétique, le remplacement de CH^3 par C^3H^5 détermine une élévation du point d'ébullition dans les limites de 34°,25 à 41,5.

(1) Saytzeff. Bulletin de la Société chimique, t. XXVII, p. 448 ; t. XXX, p. 536 ; t. XXXI, p. 67-199. (Correspondance russe.)

Parmi les réactions chimiques des alcools, une des plus importantes est leur oxydation. Ici le critérium admis généralement pour déterminer la nature primaire, secondaire, tertiaire d'un alcool, ne trouve pas d'application. Ainsi l'oxydation ménagée de l'allyldiméthylcarbinol fournit de l'acide oxyvalérique et de l'acide formique. Ce fait indique que l'oxydation des alcools non saturés a lieu autrement que pour les alcools saturés. Cette formation d'acide oxyvalérique aux dépens de l'allyldiméthylcarbinol indique que le point principal de l'oxydation de ces alcools n'est pas l'atome de carbone, uni au groupe OH, mais bien les atomes de carbone unis entre eux par une double liaison.

Ex.

$$\begin{array}{c} CH^3\,CH^3 \\ \vee \\ C(OH) \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array} + O = \begin{array}{c} CH^3\,CH^3 \\ \vee \\ COH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array} + CH^2O^2$$

Allyldiméthyl-carbinol. — Acide oxyvalérique. — Acide formique.

Lorsque l'oxydation est plus énergique, ces alcools se scindent en acétones et acides.

Alcools répondant à la formule générale $C^nH^{2n}O$ *actuellement connus.*

ALCOOL PRIMAIRE.

Alcool allylique	$CH^2 = CH - CH^2OH$	bouillant à	96°-97°

ALCOOLS SECONDAIRES.

Alcool acétylique	$CH^2 = CHOH$		
— pseudodiallylique	$CH^2 = CH - CH^2 - CH^2 - CHOH - CH^3$	bouillant à	150°-160°
— mentholique	$C^{10}H^{20}O$	—	210°-213°

ALCOOLS TERTIAIRES.

Allyldiméthylcarbinol	CH^3, C^3H^5 \ C / CH^3, OH	bouillant à	119°,5
Allyldiéthylcarbinol	C^2H^5, C^3H^5 \ C / C^2H^5, OH	—	156°
Allyldipropylcarbinol	C^3H^7, C^3H^7 } C, C^3H^5, OH	—	192°

3° Famille. — Alcools monoatomiques de la formule $C^nH^{2n-2}O$.

Comme ceux de la famille précédente, ces alcools sont peu étudiés et ne possèdent guère, à part quelques-uns d'entre eux, de modes de formation généraux.

On connaît des alcools primaires, secondaires et tertiaires appartenant à cette série.

Alcools primaires.

Alcool propargylique $CH \equiv C-CH^2OH$. Il s'obtient en chauffant l'alcool allylique monobromé avec de la potasse caustique et de l'eau, etc.

Il se combine directement au brome, à l'acide bromhydrique et possède des éthers simples et composés comme tous les alcools monoatomiques.

Alcools secondaires.

A ce groupe se rattachent un alcool obtenu synthétiquement par M. Saytzeff (1) et tous les bornéols isomères.

(1) Saytzeff. Bulletin de la Société chimique, t. XXVII, p. 448.

Dially carbinol $C^7H^{12}O = C\begin{cases} C^3H^5 \\ C^3H^5 \\ H \\ OH \end{cases}$. M. Saytzeff l'obtient par l'action du zinc sur un mélange d'iodure d'allyle et de formiate d'éthyle en refroidissant soigneusement. On ajoute de l'eau et on distille.

Cet alcool se combine au brome comme le précédent, et les agents oxydants le convertissent en acide formique et acide carbonique.

Camphols ou *bornéols* $C^{10}H^{18}O$. Ces composés sont fort répandus dans la nature. Ils se trouvent dans l'essence provenant du dryobalanops camphora, dans l'essence de valériane, de garance, de cajeput, etc., dans le succin, etc.

La fonction du bornéol a été établie par M. Berthelot, qui a de plus indiqué un procédé de préparation de cet alcool en partant du camphre.

Ce procédé consiste à chauffer sous pression un mélange de camphre et de potasse alcoolique ; il se forme dans ces conditions du camphate de potasse et du bornéol.

$$\underset{\text{Camphre.}}{2C^{10}H^{16}O} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Camphate de potasse.}}{C^{10}H^{15}KO^2} + \underset{\text{Bornéol.}}{C^{10}H^{18}O}$$

M. Baubigny le prépare, en traitant une solution de camphre dans la benzine par du sodium ; le produit de la réaction est ensuite soumis à l'influence d'un courant d'acide carbonique ; au moment où le liquide s'épaissit, on arrête l'action de CO^2 et on agite le mélange avec de l'eau. On soutire la solution aqueuse et on l'abandonne au repos. Il se dépose au bout de quelques heures des flocons blancs qui ne sont autre chose que du bornéol.

Tous ces camphols ont les mêmes propriétés chimiques, et la plupart ne sont isomères qu'au point de vue du pouvoir rotatoire. Ils peuvent donner naissance à des éthers.

Leur manière de se comporter vis-à-vis des agents oxydants leur assigne une place à part dans la série organique. En effet, ils fournissent sous l'influence de ces agents d'abord du camphre, corps dont les fonctions se rapprochent de celles des acétones, puis un acide à quatre atomes d'oxygène.

$$C^{10}H^{18}O + O = C^{10}H^{16}O + H^2O$$

Camphre. Oxygène. Camphre. Eau.

$$C^{10}H^{16}O + O^3 = C^{10}H^{16}O^4$$

Camphre. Oxxgène. Acide camphorique.

Les dérivés que fournit le camphre avec les agents dishydratants et avec l'iode, dérivés dont l'un est le cymène et l'autre l'oxycymol, permettent de considérer ce corps ainsi que le bornéol auquel il se rattache comme étant sur la limite des composés de la série grasse.

Hydrate de camphène, hydrate de divalérylène. Ces deux isomères du bornéol n'ont encore guère été étudiés. Le premier a été découvert par M. Berthelot, qui l'obtint en traitant le stéarate de camphène par de la chaux et le second a été obtenu par M. Reboul (1) dans l'action de l'acide sulfurique sur le valérylène. On connaît des éthers correspondant au premier de ces hydrates, mais on n'en connaît pas se rattachant au second.

Alcools tertiaires répondant à la formule $C^nH^{2n-2}O$.

Jusqu'à présent on n'a obtenu que deux de ces alcools, mais il n'y a pas de doute qu'on en préparera d'autres, le procédé indiqué par M. Sorokine pouvant être généralisé.

(1) Reboul. Bulletin de la Société chimique, t. VIII, p. 190.

Le *diallylméthylcarbinol* (1) se prépare en traitant de l'éther acétique par du zinc et de l'iodure d'allyle, ajoutant de l'eau et distillant.

Cet alcool forme des éthers, fixe quatre atomes de brome et donne par l'oxydation de l'acide acétique et de l'acide carbonique.

La formule répond à

$$\begin{array}{ccc} C^3H^5 & & CH^3 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C & \\ & \diagup \; \diagdown & \\ C^3H^5 & & OH \end{array}$$

Le second alcool obtenu est le diallylisopropyle carbinol isomère avec le bornéol, et se dédoublant comme ce dernier en H^2O et un carbure $C^{10}H^{16}$.

Alcools de la formule $C^nH^{2n-2}O$ *actuellement connus.*

ALCOOLS PRIMAIRES.

Alcool propargylique	$CH \equiv C - CH^2OH$	bouillant à	114°-115°

ALCOOLS SECONDAIRES.

Diallylcarbinol	$CH(C^3H^5)(C^3H^5)(OH)$	—	151°
Bornéols et isomères	$C^{10}H^{18}O$	—	212°
Hydrate de camphène	$C^{10}H^{18}O$		
Hydrate de divalérylène	$C^{10}H^{18}O$	—	176°

ALCOOLS TERTIAIRES.

Diallylméthylcarbinol	$C(C^3H^5)(CH^3)(C^3H^5)(OH)$	—	158°

(1) Sorokine. Bulletin de la Société chimique, t. XXVII, p. 449.

Diallylisopropylcarbinol $C^{10}H^{18}O = (C^3H^5)_2C{-}CH(CH^3){-}CH(CH^3)$ — 182°-185°

4ᵉ Famille. — Alcools répondant à la formule générale $C^nH^{2n-4}O$.

Aucun alcool répondant à cette formule n'est connue avec certitude, à moins qu'on ne veuille considérer comme tel l'eucalyptol $C^{12}H^{20}O$ (1) et le camphre de patchouly $C^{15}H^{26}O$ (2).

5ᵉ Famille. — Alcools répondant à la formule générale $C^nH^{2n-6}O$.

Cette famille comprend un certain nombre de termes désignés sous le nom d'alcools aromatiques et qui sont isomères avec les phénols monoatomiques. Ce serait le cas d'exposer ici les raisons pour lesquelles nous ne pouvons considérer les phénols comme des alcools, mais forcé de nous limiter, nous nous attacherons simplement à démontrer comment la théorie actuelle cherche à expliquer par une représentation graphique la différence de constitution qui existe entre les alcools dits aromatiques, et leurs isomères les phénols.

La plupart des chimistes admettent aujourd'hui avec M. Kékulé que tous ces alcools dérivent des hydrocarbures aromatiques renfermant un noyau C^6 auquel serait lié des radicaux hydrocarbonés appartenant à la série saturée. M. Kékulé représente ce noyau de la façon suivante:

(1) Cloez. Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXX, p. 687.

(2) De Montgolfier. Comptes rendus de l'Académie des sciences, tome LXXXIV, p. 88.

```
       |
       C
     //  \
  —C       C—
   |       ||
  —C       C—
     \\  /
       C
       |
```

et le considère comme fermé dans les corps qui nous occupent. Si dans ce noyau on sature chacune des atomicités libres par de l'hydrogène on obtient la benzine, et si dans cette dernière on remplace un, deux, etc..., atomes d'hydrogène par une, deux, etc..., fois le radical méthyle ou tout autre radical de la formule C^nH^{2n+1} on obtient le toluène ou méthylbenzine, le xylène ou diméthylbenzine, etc.

```
        H                         H
        |                         |
        C                         C
      //  \                     //  \
 H—C        C—H            H—C        C—H
   |        ||               |        ||
 H—C        C—H            H—C        C—CH³
      \\  /                     \\  /
        C                         C
        |                         |
        H                         H
```

Benzine.

Méthylbenzine
ou toluène.

```
        H                         H
        |                         |
        C                         C
      //  \                     //  \
 H—C        C—CH³          H—C        C—C²H⁵
   |        ||               |        ||
 H—C        C—CH³          H—C        C—H
      \\  /                     \\  /
        C                         C
        |                         |
        H                         H
```

Diméthylbenzine
ou xylène.

Ethylbenzine isomérique
avec le diméthylbenzine.

Ainsi d'après les exemples cités on voit que ces hydrocarbures se composent de deux parties bien distinctes, d'un noyau C^6 qui a des fonctions qui lui sont propres, et de chaînes latérales qui, elles, jouissent des propriétés des hydrocarbures de la série grasse.

D'après la théorie moderne, les *phénols* résulteraient de la substitution du groupe hydroxyle à l'hydrogène qui est en rapport direct avec le carbone du noyau.

Les *alcools* au contraire sont considérés comme résultant de la substitution de ce même groupe hydroxyle à l'hydrogène des chaînes latérales.

D'après cette manière de voir de M. Kékulé, il s'ensuit qu'il ne peut point exister d'alcool dérivant de la benzine, mais seulement un phénol. En effet les faits confirment d'une façon éclatante les vues théoriques du chimiste de Bonn ; on n'a pas encore découvert un alcool proprement dit répondant à la formule C^6H^6O.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer tout à l'heure, les chaînes latérales constituées par des hydrocarbures appartenant à la série grasse, continuent à jouir des propriétés afférant à ces hydrocarbures. Les fonctions des corps qui dérivent de ces composés mixtes de carbone et d'hydrogène seront donc, en ce qui concerne les chaînes latérales exclusivement, les mêmes que celles qui se rattachent aux carbures saturés normaux ou non normaux. Or nous avons vu à propos des alcools monotoamiques $C^nH^{2n+2}O$ que suivant la nature de l'hydrocarbure dont ils dérivaient ils étaient normaux ou non normaux. Nous avons vu aussi que suivant la position du groupe OH dans la molécule alcool, celui-ci était primaire, secondaire ou tertiaire.

Nous le répétons, la fonction des alcools aromatiques étant sous la dépendance directe de celle de la chaîne latérale, il en résulte que nous établirons pour ces corps la même division que celle adoptée pour les alcools saturés, savoir :

1° Alcools primaires, normaux et non normaux.
2° Alcools secondaires, normaux et non normaux.
3° Alcools tertiaires.

Malgré ces nombreux cas d'isomérie, il en existe encore d'autres qui reposent sur un genre d'isomérie propre aux carbures aromatiques. Tandis qu'il ne peut exister qu'un toluène $C^6H^5CH^3$, le nombre des isomères des carbures C^8H^{10},C^9H^{12},$C^{10}H^{14}$, etc., va en augmentant avec le coefficient du carbone. Ces isoméries sont de deux sortes. Elles peuvent tenir : 1° au nombre des chaînes latérales (*isomérie par compensation*). 2° Aux positions respectives qu'occupent ces chaînes les unes vis-à-vis des autres (*isomérie de position*). Considérons le premier cas et prenons comme exemple le carbure C^8H^{10}. Il existe deux hydrocarbures ayant cette formule :

Le diméthylbenzol $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$ et l'éthylbenzol $C^6H^5 - C^2H^5$

En raison de cette structure, il est facile de comprendre que ces deux isomères ainsi que les corps qui s'y rattachent ont des propriétés toutes différentes. Nous n'y insisterons pas davantage.

Isomérie de position. — Revenons au noyau fermé de M. Kékulé et marquons par les chiffres 1, 2, 3, 4, 5, 6, chacun des sommets de l'hexagone. Prenons encore comme exemple le diméthylbenzol et voyons quelles sont les différentes positions que peuvent occuper les deux groupes CH^3 l'un vis-à-vis de l'autre, l'un d'eux étant toujours dans la position 1.

```
         1                CH³                  CH³
         C                 |                    |
       //  \               C                    C
     6 C    C 2          //  \                //  \
       |    ||       H—C      C—CH³       H—C      C—H
     5 C    C 3        |      ||            |      ||
       \\  /         H—C      C—H         H—C      C—CH³
         C               \\  /                \\  /
         4                 C                    C
                           |                    |
                           H                    H
                           1)                   2)

        CH³                CH³                  CH³
         |                  |                    |
         C                  C                    C
       //  \              //  \                //  \
   H—C      C—H       H—C      C—H      CH³—C      C—H
     |      ||          |      ||            |      ||
   H—C      C—H     CH³—C      C—H         H—C      C—H
       \\  /              \\  /                \\  /
         C                  C                    C
         |                  |                    |
        CH³                 H                    H
        3)                  4)                   5)
```

D'après ces schémas, on voit que les deux groupes CH^3 peuvent occuper les positions 1.2, 1.3, 1.4, 1.5. 1.6, mais il est facile de constater qu'en raison de la symétrie de la molécule benzine, les hydrocarbures 1 et 5 sont identiques ainsi que les carbures 2 et 4.

Il y aurait donc en résumé trois isoméries du diméthylbenzol, le xylol 1.2 ou orthoxylol, le xylol 1.3 ou métaxylol, et le xylol 1.4 ou paraxylol. Tous ces composés prévus par la théorie sont en effet connus.

D'après le court exposé que nous venons de faire, on remarquera que l'isomérie des alcools aromatiques repose :

1° Sur l'isomère par compensation de l'hydrocarbure fondamental.

Ex. Diméthylbenzol $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$ Alcool méthybenzylique $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2OH\end{cases}$

Ethylbenzol $C^6H^5 - C^2H^3$ Alcool phényléthylique $C^6H^5 - C^2H^4OH$

2° Sur l'isomère de position.

Ex : orthodiméthylbenzol ou orthoxylol 1.2, métaxylol

1.3, et paraxylol 1.4. Alcool orthométhylbenzylique 1.2, métaméthylbenzylique 1.3 et paraméthylbenzylique 1.4.

3° Sur la nature normale ou non normale des chaines latérales.

Ex. $C^6H^5 — CH^2 — CH^2 — CH^3$ Proopylbenzine.

$C^6H^5 — CH^2 — CH^2 — CH^2OH$ Alcool phénypropylique.

$C^6H^5CH(CH^3)(CH^3)$ Isopropylbenzine.

$C^6H^5 — CH(CH^2OH)(CH^3)$ Alcool phénylisopropylique. (inconnu).

4° Sur la position qu'occupe dans ces chaînes le groupe OH, position dont dépend la fonction primaire, secondaire ou tertiaire de l'alcool.

Ex. $C^6H^5 — CH^2 — CH^2OH$ Alcool phényléthylique primaire.

$C^6H^5 — CHOH — CH^3$ Alcool phényléthylique secondaire.

$C^6H^5 — CH^2 — C(CH^3)(CH^3) — OH$ Alcool phénylpseudobutylique (tertiaire).

Alcools primaires.

Modes de formation généraux. — Ils sont à peu près les mêmes que ceux des alcools saturés.

1° On les obtient en faisant passer du chlore ou des vapeurs de brome dans les vapeurs d'un hydrocarbure aromatique, et transformant le chlorure et le bromure primaire formé en alcool correspondant au moyen de l'acétate d'argent et de la potasse.

2° On chauffe le chlorure de l'alcool à une température élevée et en vase clos, avec une grande quantité d'eau, ou mieux avec de l'eau et de l'hydrate de plomb (ce dernier est

destiné à saturer l'acide chlorhydrique au fur et à mesure qu'il se forme).

$$C^6H^5 - CH^2Cl + H^2O = HCl + C^6H^5 - CH^2OH$$

Chlorure de tolyle. Eau. Acide chlorhydrique. Alcool benzylique.

3° On traite l'aldéhyde correspondant à l'alcool par l'hydrogène naissant.

Alcools secondaires.

On les prépare :

1° En partant des chlorures ou bromures secondaires auxquels ont fait subir les mêmes traitements qu'aux chlorures primaires. Ces chlorures ou bromures sesondaires s'obtiennent du reste de la même manière et en même temps que les primaires. On peut représenter cette formation par une équation analogue à celle que nous avons indiquée pour les chlorures correspondant aux alcools saturés.

$$xC^6H^5 - CH^2 - CH^3 + xCl^2 = yC^6H^5 - CH^2 - CH^2Cl$$

Ethylbenzol. Chlore. Chlorure d'éthylphényle primaire.

$$+ (x-y)\ C^6H^5CHCl - CH^3 + xHCl$$

Chlorure d'éthylphényle seconlaire. Acide chlorhydrique.

2° Par l'action de l'hydrogène naissant sur les acétones correspondants.

$$C^6H^5{-}CO{-}C^2H^5 + H^2 = C^6H^5{-}CHOH{-}CH^2{-}CH^3$$

Ethylphenylacétone. Hydrogène. Alcool phénylpropylique secondaire.

ALCOOLS TERTIAIRES.

On n'en connaît qu'un jusqu'à présent. Il s'obtient par un procédé analogue à celui qui sert à la production des alcools tertiaires de la série grasse.

L'alcool phénylpseudobutylique ou benzyldiméthylcarbinol prend naissance lorsqu'on fait agir du zinc méthyle sur le chlorure de l'acide alphatoluique.

$$C^6H^5—CH^2—COCl + 2Zn\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} = C^6H^5—CH^2—C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\O—Zn—CH^3\end{cases} + Zn\begin{cases}Cl\\CH^3\end{cases}$$

Chlorure acide. Zinc méthyle. Nouveau composé.

Sous l'influence de l'eau, le produit de la réaction se décompose en alcool aromatique tertiaire, en gaz des marais et oxyde de zinc.

$$C^6H^5—CH^2—C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\O—Zn—CH^3\end{cases} + H^2O = C^6H^5—CH^2—C\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases} + ZnO + CH^4$$

Nouveau composé. Eau. Alcool phénypseudobutylique. Oxyde de zinc. Gaz des marais.

Structure et dérivés. — Nous ne reviendrons pas sur la question de structure qui a été développée plus haut.

Quant aux dérivés, ils sont de deux sortes, ceux dont la fonction dépend de celle de l'alcool ou si l'on veut de la chaîne latérale. Ces dérivés ont alors des fonctions identiques à celles que possèdent les dérivés des alcools saturés de la série grasse. Nous n'y insisterons pas.

L'existence de la seconde catégorie de dérivés dépend de

la présence dans ces alcools du noyau benzinique. On peut en effet remplacer dans ces composés l'hydrogène uni directement au carbone du noyau par une multitude de corps, et suivant les positions qu'occupe un même élément vis-à-vis de la chaîne latérale, le dérivé est appelé ortho, méta ou para. Ainsi on connaît deux alcools nitrobenzyliques; les deux ont la même composition, mais ils diffèrent par leurs propriétés et cette différence tiendrait à ce que le radical Azo^2 occupe dans l'un d'eux la position 3 par rapport à la chaîne latérale et il est appelé pour cette raison alcool nitrobenzylique *méta*, tandis que dans l'autre le groupe Azo^2 occupe la position 4 par rapport à la chaîne latérale et on le désigne sous le nom d'alcool nitrobenzylique para.

Hâtons-nous de dire que cette manière d'envisager ces isomères est toute de convention et qu'elle ne traduit que d'une façon relative les modes de groupement des molécules.

Alcools aromatiques de la formule $C^nH^{2n-6}O$ *actuellement connus.*

ALCOOLS PRIMAIRES.

Alcool benzylique	$C^6H^5 - CH^2OH$	bouillant à	207°
— paraméthylbenzylique	$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2OH\end{cases}$	—	217°
— phényléthylique	$C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$	—	212°
— phénylpropylique	$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$	—	235°
— cuminique	$C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CH^2OH\end{cases}$	—	243°
— sycocérylique	$C^{17}H^{27} - CH^2OH$	fusible à 90°	

ALCOOLS SECONDAIRES.

Alcool phényléthylique	$C^6H^5 - CHOH - CH^3$	bouillant à	202-203°
— phénylpropylique	$C^6H^5 - CH^2 - CHOH - CH^3$	—	210°-211°

ALCOOL TERTIAIRE.

Alcool phénylpseudobuthylique $C^6H^5 - CH^2 - C\begin{smallmatrix}(CH^3)^2 \\ OH\end{smallmatrix}$ bouillant à 220-230°

En ce qui concerne les points d'ébullition de ces alcools, nous avons la même remarque à faire que celle que nous avons faite à propos des alcools saturés. Les alcools primaires ont un point d'ébullition plus élevé que leurs isomères, les secondaires et tertiaires.

6e Famille. Alcools répondant à la formule $C^nH^{2n-8}O$

A cette série n'appartiennent que trois alcools dont deux sont isomères.

L'alcool cinnamylique $C^6H^5—CH=CH—CH^2OH$, qui est à l'alcool phénylpropylique ce que l'alcool allylique est à l'alcool propylique.

$C^9H^{10}O$ alcool cinnamylique.	C^3H^6O alcool allylique.
$C^9H^{12}O$ alcool phénylpropylique.	C^3H^8O alcool propylique.

Du reste, certains auteurs appellent ce composé alcool phénylallylique, et lui donnent comme constitution $C^6H^5—CH=CH—CH^2OH$.

Il se trouve à l'état d'éther cinnamique ou styracine dans le sthorax. Pour l'obtenir, il suffit de saponifier cet éther. Il prend encore naissance en chauffant l'aldéhyde cinnamique avec la potasse alcoolique.

$2\,(C^9H^8O)$	+	KHO	=	$C^9H^{10}O$	+	C^9H^7OOK
Aldéhyde cinnamique.		Potasse.		Alcool cinnamylique.		Cinnamate de potassium.

L'existence du groupe allyle dans cette molécule lui communique les mêmes propriétés que celles que pos-

sède l'alcool allylique. L'alcool cinnamique peut donc être considéré comme un alcool primaire.

Cholestérine et *isocholestérine* (1) $C^{26}H^{44}O$. La cholestérine est un des principes immédiats de la bile et se trouve spécialement concentrée dans certains calculs biliaires.

L'isocholestérine a été trouvé par Schulze dans le suint.

La fonction alcoolique de la cholestérine a été déterminée par M. Berthelot qui en a préparé les éthers acétique, benzoïque, stéarique etc... M. Schulze a de son côté étudié l'éther acétique de l'isocholestérine.

Oxydée avec l'acide nitrique, la cholestérine se scinde en acide acétique et ses homologues supérieurs, et en acide cholestérique $C^8H^{10}O^5$, acide qui renferme moins de carbone que l'alcool dont il dérive.

Oxydée au moyen d'une solution d'acide chromique, elle a fourni à M. Lœbisch (2), un acide voisin par sa composition, des acides de la bile $C^{24}H^{40}O^6$. L'auteur lui donne le nom d'acide oxycholalique parce qu'il renferme un atome d'oxygène de plus que l'acide cholalique.

La cholestérine se combine à deux atomes de brome, comme l'alcool cinnamylque.

Les produits d'oxydation auxquels cet alcool donne naissance permettent jusqu'à un certain point de le considérer comme un alcool primaire.

7e et 8e Famille. Alcools de la formule $C^nH^{2n-10}O$ et $C^nH^{2n-12}O$

On n'en connaît pas jusqu'à présent.

(1) Schulze. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. VI, p. 251.

(2) Lœbisch. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. V, p. 510.

9e Famille. Alcools répondant à la formule $C^nH^{2n-14}O$

Les alcools de cette famille appartiennent au groupe du diphényle et sont les trois des alcools secondaires.

Ils s'obstiennent seulement par l'action de l'hydrogène naissant sur les acétones correspondantes.

Ainsi le benzhydrol ou diphénylcarbinol se prépare en traitant par l'amalgame de sodium une solution alcoolique de benzophénone.

$$\underset{\text{Benzophénone.}}{C^6H^5 - CO - C^6H^5} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Diphénylcarbinol.}}{C^6H^5 - CHOH - C^6H^5}$$

ALCOOLS CONNUS.

Tous ces alcools jouissent des propriétés générales des alcools monoatomiques aromatiques.

Leur caractère d'alcools secondaires se traduit par l'action des agents oxydants qui les transforment en acétones.

Benzhydrol ou diphénylcarbinol	$C^6H^5 - CHOH - C^6H^5$	fusible à 68° et bouillant à 297,298°
Hydrate de toluylène	$C^6H^5 - CH^2 - CHOH - C^6H^5$	fusible à 62°
Diméthylbenzhydrol	$CH(OH)\begin{cases} C^6H^4 - CH^3 \\ C^6H^4 - CH^3 \end{cases}$	fusible à 69°

10e Famille. Alcools réponpant à la formule $C^nH^{2n-16}O$

On n'a obtenu jusqu'à présent qu'un alcool répondant à cette formule, c'est le diphénylène-carbinol ou alcool fluorénylique $C^{13}H^{10}O$.

On le prépare en traitant la diphénylène-acétone par l'hydrogène naissant.

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CO + H^2 = \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CHOH$$

Diphénylenéacétone. Hydrogène. Alcool fluorénylique.

Alcool secondaire comme l'indiquent son origine et sa structure moléculaire. Point de fusion 153.

11e Famille. Alcools de la formule $C^nH^{2n-22}O$

Le seul connu est le triphényl-carbinol. Il est au benzhydrol ou diphényl-carbinol ce que le triméthyl-carbinol ou alcool butylique tertiaire est au diméthyl-carbinol ou alcool propylique secondaire.

Il prend naissance par l'oxydation de triphényl-méthane au moyen du dichromate de potassium et de l'acide sulfuriqne étendu.

Ses propriétés répondent à celles d'un alcool tertiaire. Sa formule est la suivante :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C(OH) - C^6H^5$$

2°. ORDRE. — ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS.

Cette classe d'alcools a été découverte par M. Wurtz.

On peut les considérer comme des hydrocarbures dans lesquels deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par deux groupes hydroxyles.

En se plaçant au point de vue de leurs fonctions, on peut les définir de la façon suivante.

Les alcools diatomiques sont des composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, capables de s'unir directement aux acides pour donner naissance soit à des éthers neutres, soit à des éthers alcools, soit à des éthers acides, soit à des

éthers alcools acides suivant les quantités et la basicité des acides qui entrent en réaction ; cette union est accompagnée par la séparation des éléments de l'eau.

En raison de leur diatomicité, ces alcools sont le point de départ de dérivés encore plus nombreux que ceux qui se rattachent aux alcools monoatomiques.

Tous ces composés ont un certain nombre de propriétés communes savoir :

1° Ils sont susceptibles d'échanger une ou deux molécules d'hydroxyle contre un ou deux atomes de chlore, brome, iode, cyanogène, pour donner naissance à deux catégories d'*éthers simples*, savoir : *éthers alcools* et *éthers simples proprement dits.*

Ex. : I

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + HCl = H^2O + C^2H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$$

Glycol éthylénique. — Acide chlorhydr. — Eau. — Monochlorhydrine éthylénique.

II

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + H^2Cl^2 = 2H^2O + C^2H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

Glycol. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Dichlorhydrine éthylénique.

2° Ils peuvent échanger l'hydrogène des groupes OH contre le même radical hydrocarboné que celui contenu dans la molécule pour donner naissance à des *éthers proprement dits.* Ils peuvent aussi échanger l'hydrogène d'un ou de deux groupes OH contre un ou deux radicaux hydrocarbonés monoatomiques, et les corps qui se forment sont des éthers mixtes alcools ou des éthers mixtes. Dans les exemples qui suivent, A. B. représentent des radicaux alcooliques monoatomiques.

Ex. : I

$$C^nH^{2n}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix}C^nH^{2n}\\C^nH^{2n}\end{matrix}\right\}O^2$$

Alcool diatomique. — Ether proprement dit.

II	$C^nH^{2n}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C^nH^{2n}\begin{cases}OA\\OH\end{cases}$	
	Alcool diatomique.	Ether mixte alcool.	
III	$C^nH^{2n}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C^nH^{2n}\begin{cases}OA\\OA\end{cases}$	$C^nH^{2n}\begin{cases}OA\\OB\end{cases}$
	Alcool diatomique.	Ether mixte simple.	Ether doublement mixte.

3° Ils se combinent aux oxacides minéraux et organiques pour former des *éthers composés* dont la nature varie avec la basicité et le nombre de molécules d'acides mis en présence.

Ainsi l'on connaît ;

1° Des *éthers composés neutres.*

2° Des *éthers composés neutres alcools.*

3° Des *éthers composés acides alcools.*

4° Des *éthers composés acides.*

Nous allons citer un exemple correspondant à chacun de ces groupes. Les deux atomes d'hydrogène des deux groupes peuvent être remplacés par deux mêmes radicaux acides monoatomiques, par deux radicaux différents ou par un radical acide biatomique, d'où trois catégories d'éthers composés neutres. A'B'C'' représentent des radicaux monoatomiques et biatomiques quelconques.

I *Ethers composés neutres*	$C^nH^{2n}\begin{cases}OA'\\OA'\end{cases}$	$C^nH^{2n}\begin{cases}OA'\\OB'\end{cases}$	$C^nH^{2n}\begin{cases}O\\O\end{cases}>C''$
	1re catégorie.	2e catégorie.	3e catégorie.

Si au lieu de remplacer les deux atomes d'hydrogène des deux groupes OH, on n'en remplace qu'un par un radical acide monoatomique, on obtient les

II *Ethers composés alcools*	$C^nH^{2n}\begin{cases}OH\\OA'\end{cases}$

qui jouent le rôle d'alcools monoatomiques.

Une molécule du glycol peut s'unir avec une molécule d'un acide polyatomique avec élimination d'une molécule

d'eau seulement. Les composés qui prennent naissance sont des

III *Ethers alcools acides*	$C^2H^4\begin{cases} O\ H \\ OSO^2OH \end{cases}$	Acide glycolsulfurique.

Enfin une molécule de glycol peut se combiner avec deux molécules d'un acide polyatomique avec élimination de deux molécules d'eau. Il en résultera un

IV *Ether composé acide*	$C^2H^4\begin{cases} OSO^2OH \\ OSO^2OH \end{cases}$	Acide glycoldisulfurique.

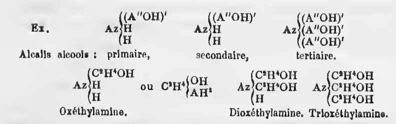
4° Ils peuvent donner naissance à des alcalis de deux sortes, savoir :

I. *Amines proprement dites* où l'alcool fonctionne comme élément diatomique. Ces amines résultent de la subtitution de 1. 2. 3...., radicaux biatomiques à 2. 4. 6...., atomes d'hydrogène d'une double molécule d'ammoniaque. A″ représente un radical alcoolique biatomique.

Ex.	$Az^2\begin{cases} A'' \\ H^2 \\ H^2 \end{cases}$	$Az^2\begin{cases} A'' \\ A'' \\ H^2 \end{cases}$	$Az^2\begin{cases} A'' \\ A'' \\ A'' \end{cases}$
	Diamine primaire.	Diamine secondaire.	Diamine tertiaire.

On peut facilement concevoir l'existence de diamines mixtes.

II. Alcalis alcools où le glycol fonctionne comme alcool monoatomique. Ces composés peuvent être considérés comme résultant de la substitution des résidus monoatomiques (A″OH) des glycols à 1. 2. 3 atomes d'hydrogène de l'ammoniaque.



Ici encore on peut concevoir l'existence de composés mixtes.

5° Ils sont susceptibles d'échanger un ou deux atomes d'hydrogène contre un ou deux atomes d'un métal monoatomique.

Ex. $C^2H^4\begin{cases}OK\\OH\end{cases}$ Glycol monopotassique. $C^2H^4\begin{cases}OK\\OK\end{cases}$ Glycol dipotassique.

6° Ils possèdent des dérivés analogues aux mercaptans mentionnés à propos des alcools monoatomiques. Ici encore, en raison de leur fonction alcoolique double, ils peuvent donner naissance ou à des mercaptans biatomiques ou a des mercaptans alcools.

Ex. $C^2H^4\begin{cases}OH\\SH\end{cases}$ Monosulfhydrate d'éthylène. $C^2H^4\begin{cases}SH\\SH\end{cases}$ Mercaptan glycolique. $\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\Big\}S^2$ Sulfure diéthylémique.

7° L'acide iodhydrique les convertit la plupart, d'abord en éthers iodhydriques, mais finalement en hydrocarbures saturés.

8° Enfin les agents oxydants convertissent les glycols en aldéhydes, acétones, acides, aldéhydes acides, acides alcools, etc., suivant le degré d'énergie de la source oxydante.

Telles sont les principales propriétés communes à tous

les alcools diatomiques. Nous nous proposons maintenant de signaler les particularités propres à chaque famille de ces alcools.

1 Famille. Alcools biatomiques satnrés $C^nH^{2n+2}O^2$

On peut considérer ces alcools comme dérivant des hydrocarbures saturés dans lesquels deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par deux fois le groupe hydroxyle. M. Wurtz qui les a découvert, et auquel nous devons de remarquables mémoires sur ce sujet, leur a donné le nom de glycols.

Les isomères des glycols sont théoriquement encore plus nombreux que ceux des alcools monoatomiques.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer à propos de ces derniers, ces isomères tiennent à deux ordres de faits, savoir :

I. A la nature de l'hydrocarbure fondamental.

II. A la position supposée qu'occupent les groupes OH dans le molécule alcool.

Aux hydorcarbures normaux se rattachent les glycols normaux et des hydrocarbures non normaux dépendent les isoglycols.

Quant à la position qu'occupent les hydroxyles dans les alcools diatomiques, elle entraîne pour ces corps, comme pour les alcools monoatomiques, la fonction primaire, secondaire ou tertiaire.

En un mot :

Tout glycol	qui	renferme	2 groupes	CH^2OH	est considéré	:: biprimaire.
—	—	—	—	CH OH	—	:: bisecondaire.
—	—	—	—	C (OH)	—	:: bitertiaire.

Les exemples suivants rendront facilement compte du groupement de certains d'entre ces alcools.

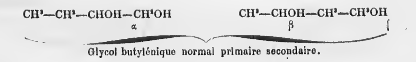
CH^2OH	CH^3		OH
CH^2	$CHOH$	CH^3CH^2OH	$C<{CH^3 \atop CH^3}$
CH^2	$CHOH$	CH	$C<{CH^3 \atop CH^3}$
CH^2OH	CH^3	CH^2OH	OH
Glycol butylénique normal bi primaire.	Glycol butylénique normal bisecondaire.	Glycol butylénique non normal biprimaire.	Glycol hexylénique non normal bitertiaire.

Indépendamment de ces isomères, il en existe encore d'autres. En effet, on peut facilement concevoir qu'un glycol puisse être à la fois hémi-primaire et hémi-secondaire, hémi-primaire et hémi-tertiaire, ou enfin hémi-secondaire et hémi-tertiaire. Les faits sont complétement d'accord avec ces conceptions théoriques. On connaît déjà un certain nombre de ces alcools diatomiques prévus par la théorie. Nous ne citerons que les trois suivants :

CH^2OH	$CH^3\ CH^3$	$CH^3\ CH^3$
$CHOH$	$C(OH)$	$C(OH)$
CH^3	CH^2OH	$CHOH$
		CH^3
Glycol propylénique primaire secondaire.	Glycol butylénique non normal primaire tertiaire.	Glycol amylénique non normal secondaire tertiaire.

Malgré ces différents genres d'isoméries auxquels donnent lieu les glycols, il en existe encore d'autres qui dépendent des distances relatives qu'occupent les deux hydroxyles dans la molécule.

Ainsi il existe deux glycols butyléniques normaux primaires secondaires, comme le démontrent les deux schémas suivants.



Glycol butylénique normal primaire secondaire.

Dans ce cas on fait suivre leur dénomination des lettres α ou β suivant que CHOH est plus ou moins rapproché du groupe CH^2OH.

La théorie laisse du reste entrevoir à ce point de vue de nombreux arrangements ; nous nous sommes bornés aux exemples connus jusqu'à ce jour.

Résumons sous forme de tableau les différents genres de glycols. Jusqu'à présent on peut distinguer sept groupes, savoir :

1) Glycols biprimaires { normaux / non normaux.
2) Glycols bisecondaires { normaux. / non normaux.
3) Glycols bitertiaires.
4) Glycols primaires secondaires { normaux. / non normaux.
5) Glycols primaires tertiaires.
6) Glycols secondaires tertiaires.
7) Glycols rentrant dans les groupes précédents et dont l'isomérie dépend des distances relatives des deux groupes OH; le nombre de ces isomères augmente avec le coefficient du carbone des glycols.

Il ne peut pas exister de glycol saturé normal tertiaire pour la même raison que nous avons déjà indiquée à propos des alcools monoatomiques saturés.

Il est aussi à remarquer que les glycols les plus faciles à préparer et partant les plus connus sont ou primaires secondaires, ou primaires tertiaires, et que dans ces alcools le groupe primaire CH^2OH est uni au carbone secondaire ou tertiaire le plus voisin, de sorte qu'on pourrait représenter ces glycols par les formules générales

$$\begin{array}{c} C^mH^{2m+1} \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

Glycol primaire secondaire.

$$\begin{array}{ccc} C^mH^{2m+1} & & C^{m'}H^{2m'+1} \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & COH & \\ & | & \\ & CH^2OH & \end{array}$$

Glycol primaire tertiaire.

Dans les considérations qui précèdent, nous avons supposé que les deux hydroxyles sont unis à deux atomes de carbone différents, voisins ou non voisins; mais théoriquement on peut aussi concevoir l'existence de glycols dont les deux OH sont unis au même atome de carbone, et dans ce cas nous devrions posséder un glycol méthylénique $CH^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, un isomère du glycol éthylénique $CH^3-CH\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, le glycol éthylidénique, un isomère des glycols propyléniques, etc.

Ces nouveaux alcools diatomiques n'ont pu être isolés; lorsqu'on cherche à les préparer, ils se dédoublent immédiatement en eau et en leur anhydride qui est ou une aldéhyde ou une acétone. Il n'en est pas de même de leurs éthers. Ainsi l'iodure de mythélène ou diiodhydrine du glycol méthylénique hypothétique, la diacétine méthylénique sont connus.

Lorsqu'on saponifie cette dernière pour en isoler le glycol méthylénique, on obtient non pas le glycol, mais ses produits de dédoublements, la formaldéhyde et l'eau.

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right. + K^2H^2O^2 = 2\left(C^2H^3OOK\right) + CH^2O + H^2O$$

Diacétine méthylénique. Potasse. Acétate de potasse. Formaldéhyde. Eau.

La formaldéhyde se polymérise et donne dans ces conditions du trioxyméthylène.

Les éthers correspondants au glycol éthylidénique saponifiés par la potasse donnent naissance à des produits analogues.

En général on peut dire que les composés qui renferment deux groupes hydroxyles unis au même atome de carbone

sont très-rares en chimie organique. Cependant il en existe et on pourrait jusqu'à certain point les considérer comme des glycols.

Ex. L'hydrate de chloral $CCl^3 - CH \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ ou glycol éthylidénique trichloré

Ce corps il est vrai se dissocie déjà au-dessus de 95° en eau et aldéhyde trichloracétique.

L'alcoolate de chloral de M. Personne (1) en serait un composé mixte éther alcool, que l'on appelle (2) glycol-oxyéthylidénique trichloré.

$$\begin{matrix} CH \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH \end{matrix} \\ | \\ CCl^3 \end{matrix}$$

Principaux modes de formation des glycols saturés.

1° On traite les bibromures ou biiodures des hydrocarbures biatomiques C^nH^{2n} par l'acétate d'argent ou de potassium ; on obtient de la sorte un éther acétique qu'on saponifie par de la potasse ou de la baryte.

I $\quad C^2H^4Br^2 + 2\left(C^2H^3O.OK\right) = 2\ KBr + C^2H^4\begin{cases} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{cases}$

Bromure d'éthylène. — Acétate de potassium. — Bromure de potassium. — Diacétine éthylénique.

II $\quad C^2H^4\begin{cases} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{cases} + 2KHO = 2\left(C^2H^3O.OK\right) + C^2H^4\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$

Diacétine glycolique. — Potasse. — Acétate de potassium. — Glycol éthylénique.

Au lieu de partir des carbures C^nH^{2n}, on peut traiter les hydrocarbures de la série de l'acétylène par de l'acide

(1) Personne. Bulletin de la Société chimique, t. XIII, p. 98.
(2) Z. Henry. Bulletin de la Société chimique, t. XV, p. 219.

iodhydrique et faire subir aux iodures $C^nH^{2n-2}(IH)^2$, identiques aux iodures $C^nH^{2n}I^2$, les mêmes traitements qu'à ces derniers.

Daus ces deux modes de préparation, il est évident que la fonction primaire, secondaire ou tertiaire du glycol formé dépendra de celle du dérivé bromé employé. Ainsi le bibromure de pseudobutylène $CH^3—CHBr—CHBr—CH^3$ donnera naissance à un alcool butylénique normal bisecondaire, tandis que le bibromure d'isobutylène $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CBr—CH^2Br$ engendrera un glycol butylénique non normal secondaire tertiaire.

2° On fait agir l'hydrogène naissant sur les monochlorhydrines des alcools triatomiques.

$$\text{Ex.}\ \begin{matrix}CH^2Cl\\|\\CHOH\\|\\CH^2OH\end{matrix} + H^2 = HCl + \begin{matrix}CH^3\\|\\CHOH\\|\\CH^2OH\end{matrix}$$

Monochlorhydrine glycérique. Hydrogène. Acide chlorhydrique. Glycolpropylénique primaire secondaire.

Ici encore la nature du glycol dépendra de celle de la chlorhydrine. Il est en effet facile de supposer l'existence d'une chlorhydrine de la formule $CH^2OH—CHCl—CH^2OH$ qui, traitée par l'hydrogène naissant, fournira un glycol propylénique biprimaire.

3° On combine les hydrocarbures biatomiques avec l'acide hypochloreux ; il se produit dans ces conditions une monochlorhydrine glycolique qu'on traite par l'acétate d'argent ; la monacétine qui en résulte est saponifiée par la potasse.

$$\text{Ex.}\ CH^3—CH = CH^2 + ClHO = CH^3—CHOH—CH^2Cl.$$

Propylène. Acide hypochloreux. Monochlorhydrine propylénique.

$CH^3—CHOH—CH^2Cl + C^2H^3O—OK = KCl + CH^3—CHOH—CH^2OC^2H^3O.$
Monochlorhydrine propylénique. Acétate de potasse. Chlorure de potassium. Monoacétine propylénique.

$CH^3—CHOH—CH^2OC^2H^3O + KHO = C^2H^3OOK + CH^3—CHOH—CH^2OH.$
Monoacétine propylénique. Potasse. Acétate de potasse. Glycol propylénique

4° Il existe enfin un mode de formation uniquement applicable jusqu'à présent au butylène glycol, et qui consiste à traiter par l'hydrogène naissant, l'*aldol*, qu'on peut considérer comme l'aldéhyde du premier degré de ce glycol.

$CH^3—CHOH—CH^2—CHO + H^2 = CH^3—CHOH—CH^2—CH^2OH.$
Aldol. Hydrogène. Glycol butylénique normal primaire secondaire, etc.

Ce mode de formation deviendra du reste général le jour où toutes les aldéhydes et toutes les acétones correspondant aux glycols seront connues.

Structure et dérivés. — La question de structure a été développée plus haut ; nous n'y reviendrons pas. En raison de leurs nombreux isomères, il est difficile d'exposer d'une façon générale les propriétés de tous les glycols. Il est évident que l'action de certains réactifs variera suivant la fonction primaire, secondaire ou tertiaire de ces alcools diatomiques.

Dérivés obtenus par oxydation. — Les glycols biprimaires, c'est-à-dire ceux qui renferment deux groupes CH^2OH, peuvent perdre deux ou quatre atomes d'hydrogène pour donner naissance à deux aldéhydes. La première sera une aldéhyde alcool ou aldéhyde du premier degré et la seconde une aldéhyde du deuxième degré.

Ex.

$$\begin{array}{llll} CH^2OH & - H^2 & = & CH^2OH \\ | & & & | \\ CH^2OH & & & CHO \end{array}$$

Glycol. Hydrogène. Oxyaldéhyde (aldéhyde du 1er degré).

Cette aldéhyde a été obtenue par un autre moyen que celui qui consiste à oxyder le glycol ; il en est de même de l'aldéhyde suivante.

$$\begin{array}{llll} CH^2OH & - H^4 & = & CHO \\ | & & & | \\ CH^2OH & & & CHO \end{array}$$

Glycol. Glyoxal, aldéhyde du 2e degré.

Soumis à l'influence des agents oxydants, ces glycols peuvent échanger deux ou quatre atomes d'hydrogène contre un ou deux atomes d'oxygène pour fournir un acide alcool et un acide biatomique.

Ex.

$$\begin{array}{llllll} CH^2OH & + O^2 & = & H^2O & + & COOH \\ | & & & & & | \\ CH^2OH & & & & & CH^2OH \end{array}$$

Glycol éthylénique. Oxygène. Eau. Acide glycolique (acide alcool).

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH^2OH \end{array} + \left.\begin{array}{l} O^2 \\ O^2 \end{array}\right\} = 2H^2O + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Glycol. Oxygène. Eau. Acide oxalique (acide bibasique).

Les alcools bisecondaires, mis en présence des oxydants, n'ont pas fourni jusqu'à présent les acétones du premier et du second degré prévues par la théorie.

Quant aux glycols bitertiaires, ils ne peuvent fournir ni acétones ni aldéhydes, leur molécule se scindant en composés plus simples.

Les glycols primaires secondaires, soumis à l'influence des agents oxydants, donnent naissance à des acétones acides. Ainsi l'acide pryuvique rentre dans ce cas.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{array} + O^2 = H^2O + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array}$$

Glycol propylénique primaire secondaire. Oxygène. Eau. Ac. pyruvique.

Les glycols primaires tertiaires, secondaires tertiaires placés dans les mêmes conditions, fournissent des composés dont le coefficient du carbone est inférieur à celui de la molécule génératrice.

Composés obtenus par déshydratation. — Si l'on chauffe les glycols avec de l'eau à une température très-élevée, ils se transforment en aldéhydes de la série grasse en perdant une molécule d'eau (1).

Ex. $$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C(OH) - CH^2OH = H^2O + \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>CH - CHO$$

Glycol isobutylénique primaire tertiaire. Eau. Aldéhyde isobutylique.

La réaction s'opère également avec les dibromhydrines des alcools diatomiques.

Les dichlorhydrines glycoliques traités par la potasse fournissent les monochlorhydrines, qui traités à leur tour par une base puissante donnent naissance aux anhydrides des glycols.

Ex. I. $$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array} + KHO = KCl + \begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

Dichlorhydrine éthylénique. Potasse. Chlorure de potassium. Monochlorhydrine.

II. $$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH^2Cl \end{array} + KHO = KCl + H^2O + \begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}\!\!>O$$

Monochlorhydrine. Potasse. Chlorure de potassium. Eau. Anhydride glycolique.

(1) Névolé. Bulletins de la Société chimique, t. XXVII, p. 64.

Ces anhydrides des glycols sont isomériques avec les aldéhydes et les acétones $C^nH^{2n}O$ de la série grasse, mais ils en diffèrent parce qu'ils sont susceptibles de se combiner à l'eau pour régénérer le glycol.

L'hydrogène naissant transforme ces anhydrides en alcools monoatomiques saturés.

Ex.

$$\begin{array}{c}(CH^3)^2 = C \\ | \rangle O \\ (CH^3)^2 = C\end{array} + H^2 = (CH^3)^3 = C - CH\begin{array}{l}OH \\ CH^3\end{array}$$

Anhydride de la pinacone ou pinacoline. — Hydrogène — Alcool pinacolique.

Ils se combinent directement : 1° avec les acides hydratés pour engendrer des éthers composés alcools ; 2° avec les anhydrides pour former des éthers composés neutres ; 3° avec des chlorures acides pour donner naissance à des éthers composés mixtes :

Ex. I.

$$\begin{array}{c}CH^2 \\ | \rangle O \\ CH^2\end{array} + C^2H^3OOH = \begin{array}{l}CH^2OH \\ | \\ CHOC^2H^3O\end{array}$$

Anhydride éthylénique. — Acide acétique. — Monoacétine glycolique.

II.

$$\begin{array}{c}CH^3 \\ | \\ CH \\ | \rangle O \\ CH^2\end{array} + \begin{array}{c}C^2H^3O \\ C^2H^3O\end{array}\Big\} O = \begin{array}{l}CH^3 \\ | \\ CHOC^2H^3O \\ | \\ CH^2OC^2H^3O\end{array}$$

Anhydride propylénique. — Anhydride acétique. — Diacétine propylénique.

III.

$$\begin{array}{c}CH^2 \\ | \rangle O \\ CH^2\end{array} + C^2H^3OCl = \begin{array}{l}CH^2Cl \\ | \\ CH^2OC^2H^3O\end{array}$$

Glycol. — Chlorure d'acétyle. — Acétochlorhydrine éthylénique.

Enfin ces anhydrides se combinent directement à l'ammoniaque pour engendrer des alcalis alcools déjà cités.

Glycols condensés. — Ces composés résultent de la combinaison de deux, trois, quatre, etc., molécules de glycol

avec élimination de une, deux, trois, etc., molécules d'eau. Ces glycols représentent des glycols simples combinés à une ou plusieurs molécules d'anhydrides. Les seuls connus jusqu'à ce jour se rattachent à l'alcool éthylénique. Il existe cinq produits de condensations dérivés de cet alcool, et tous les cinq jouent le rôle de glycol.

Ex. I.

$$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + C^2H^4O = \begin{array}{l}\quad OH\\ C^2H^4\langle\\ \quad\quad >O\\ C^2H^4\langle\\ \quad OH\end{array}$$

Glycol. Anhydride. Glycol diéthylénique.

II.

$$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2(C^2H^4O) = \begin{array}{l}\quad OH\\ C^2H^4\langle\\ \quad\quad >O\\ C^2H^4\langle\\ \quad\quad >O\\ C^2H^4\langle\\ \quad OH\end{array}$$

Glycol. Anhydride. Glycol tétréthylénique.

III.

$$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 3(C^2H^4O) = \begin{array}{l}\quad OH\\ C^2H^4\langle\\ \quad\quad >O\\ C^2H^4\langle\\ \quad\quad >O\\ C^2H^4\langle\\ \quad\quad >O\\ C^2H^4\langle\\ \quad OH\end{array}$$

Glycol. Anhydride. Glycol tétrihylénique, etc.

Les glycols pentéthylénique et hexéthylénique ont des formules analogues. Ces glycols se préparent de différentes manières (1).

1° On chauffe dans des tubes scellés à la lampe un éther simple d'un glycol avec le glycol lui-même. Si c'est l'éther biacide que l'on emploie, cet éther se transforme d'abord au contact du glycol en éther monoacide.

(1) Naquet. Principes de chimie.

$$C^2H^4\begin{cases}Br\\Br\end{cases} + C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = 2\left(C^2H^4\begin{cases}Br\\OH\end{cases}\right)$$

Bromure d'éthyline. — Glycol. — Monobromhydrine.

L'éther monoacide formé fait ensuite la double décomposition avec le glycol restant ; il se produit un alcool condensé et de l'acide bromhydrique.

$$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + C^2H^4\begin{cases}Br\\OH\end{cases} = \begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases} + BrH$$

Glycol. — Monobromhydrine — Glycol diéthylénique. — Acide bromhydrique.

L'acide bromhydrique réagit sur une autre portion de glycol et reconstitue de la bromhydrine, laquelle, au contact de l'alcool condensé déjà formé, produit un alcool de condensation supérieure.

$$\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases} + C^2H^4\begin{cases}Br\\OH\end{cases} = \begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\O\\OH\end{cases} + BrH$$

Glycol diéthylénique. — Monobromhydrine — Glycol triéthylénique. — Acide bromhydrique.

Et la réaction se continue ainsi sans qu'on puisse encore assigner aucune limite à la condensation.

2° On chauffe un glycol avec son anhydride pendant une quinzaine de jours. Les produits de condensation se forment alors par synthèse directe.

3° On chauffe l'oxyde d'éthylène avec un acide ; il se forme d'abord un éther composé du glycol simple, mais celui-ci se combine ensuite successivement à une, deux, trois molécules de l'anhydride restant et produit des éthers composés des divers glycols condensés. Ces éthers, saponifiés par une base, donnent les glycols condensés dont ils renferment les éléments.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, les glycols condensés fonctionnent comme des alcools diatomiques. Leurs dérivés s'obtiennent de la même manière, sont analogues à ceux des glycols simples. Ils possèdent des éthers, des anhydrides, etc.

Il peuvent, à la manière des glycols simples, échanger de l'hydrogène contre de l'oxygène et donner naissance à des acides (1).

Ex.

$$\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right) = \begin{matrix} C^2H^2O'' \\ C^2H^2O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix}\right. + 2H^2O$$

Glycol diéthylénique. — Oxygène. — Acide diglycolique. — Eau.

$$\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O \\ O \\ OH \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right) = \begin{matrix} C^2H^2O'' \\ C^2H^2O'' \\ C^2H^{4''} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O \\ O \\ OH \end{matrix}\right. + 2H^2O$$

Glycol triéthylénique. — Oxygène. — Acide diglycol-éthylénique. — Eau.

Glycols saturés actuellement connus.

GLYCOLS NORMAUX.

I. Biprimaires.		Points d'ébullition.
Glycol éthylénique	CH^2-OH | CH^2-OH	197°,5
— propylénique	$CH^2OH-CH^2-CH^2OH$	216°
II. Biscondaires.		
Glycol butylénique	$CH^3-CHOH-CHOH-CH^3$	183-184°
— amylénique	$CH^3-CH^2-CHOH-CHOH-CH^3$	187°,5
— hexylénique ou hydrate de diallyle	$CH^3-CHOH-CH^2-CH^2-CHOH-CH^3$	214°
III. Primaires secondaires.		
Glycol propylénique	$CH^3-CHOH-CH^2OH$	188-189°
— butylénique α	$CH^3-CH^2-CHOH-CH^2OH$	203-204°
— butylénique β	$CH^3-CHOH-CH^2-CH^2OH$	191-192°
— hexylénique	$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CHOH-CH^2OH$	207°

(1) Naquet. Principes de chimie.

GLYCOLS NON NORMAUX.

I. Bitertiaires.

Pinacone	$\frac{CH^3}{CH^3}>C(OH)-C(OH)<\frac{CH^3}{CH^3}$	171-172°

II. Primaires secondaires.

Glycol amylénique	$\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH(OH)-CH^2OH$	206°
— octylénique ?	$C^8H^6\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	235-240°

III. Primaires tertiaires.

Glycol butylénique	$\frac{CH^3}{CH^3}>C(OH)-CH^2OH$	176-178°

IV. Secondaires tertaires.

Glycol amylénique	$\frac{CH^3}{CH^3}>C(OH)-CHOH-CH^3$	177°

2° Famille. — Alcools diatomiques répondant à la formule générale $C^nH^{2n}O^2$

Ces composés fort peu nombreux sont, aux glycols que nous venons d'étudier, ce que les alcools acétyliques sont aux alcools saturés.

Le premier terme connu est l'*érythroglycol* $C^4H^8O^2$ obtenu par M. Henninger (1), en même temps qu'un hydrocarbure C^4H^6 isomère ou identique avec le crotouylène, en chauffant à une température assez élevée un mélange d'acide formique et d'érythrite. Il se forme probablement dans ces conditions une monoformine et une diformine qui sous l'influence de la chaleur se dédoublent la première en érythoglycol et Co^2, tandis que la seconde se scinde en l'hydrocarbure C^4H^6 et Co^2.

(1) Henninger. Bulletin de la Société chimique. Paris, t. XIX, p. 2 et 145.

Ex. I.

$$\begin{array}{c} CH^2-OCHO \\ | \\ CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \\ \text{Monoformine} \\ \text{de l'érythrite.} \end{array} = CO^2 + H^2O + \begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \\ \text{Erythroglycol.} \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{c} CH^2-OCHO \\ | \\ CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2-OCHO \\ \text{Diformine} \\ \text{de l'érythrite.} \end{array} = 2CO^2 + 2H^2O + \begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH \\ - \\ CH \\ \| \\ CH^2 \\ \text{Crotonylène} \\ \text{ou isomère.} \end{array}$$

La fonction de la molécule a du reste été déterminée par la préparation de son éther diacétique. Comme le démontre le schéma ci-dessus, cet alcool n'est pas saturé; aussi peut-il s'unir directement à deux atomes de brome.

MM. Berthelot et Oppenheim considèrent l'hydrate de terpilène et ses nombreux isomères $C^{10}H^{16}(H^2O)^2$ comme des corps à fonction glycolique; M. Berthelot les range parmi les alcools d'hydratation biatomiques.

Il existe un certain nombre de faits à l'appui de cette manière de voir. Ces alcools s'obtiennent par l'union directe des térébenthènes avec l'eau, union qu'on favorise en faisant intervenir un acide étendu; or, M. Boutlerow (1) a démontré tout récemment qu'on peut obtenir du pentaméthyléthol $C^7H^{16}O$ et du triméthylcarbinol $C^4H^{10}O$ en combinant dans les mêmes conditions l'heptylène et l'isobutylène avec l'eau. L'auteur chauffe à une température de 100° un mélange de l'hydrocarbure et d'eau acidulée avec quelques gouttes d'acide sulfurique. Cette formation d'alcools saturés par l'union directe des éléments de l'eau avec

(1) Boutlerow. Bulletin de la Société chimique, t. XXV, p. 395.

les carbures C^nH^{2n}, alcools dont l'identité a été établie avec ceux obtenus par les procédés ordinaires, permet sans aucun doute de considérer, comme alcools biatomiques, les hydrates de terpilènes dont les conditions de production sont absolument identiques à celles des alcools cités plus haut. Du reste, la préparation d'un certain nombre de dérivés analogues aux chlorhydrines bromhydrines (Deville, Berthelot) monacétines (Oppenheim), vient encore à l'appui de cette manière de voir.

Les faits qui suivent démontrent jusqu'à un certain point leur fonction de glycols tertiaires. L'hydrate de terpilène chauffé à 200° avec de l'acide acétique cristallisable ou de l'acide butyrique régénère l'hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ (Berthelot). Oxydé au moyen de l'acide nitrique, il fournit les mêmes produits d'oxydation que le térébenthène, savoir : les acides paratoluique, téréphtalique, térébique et carbonique (Oppenheim).

M. Hempel (1) en le traitant par l'acide chromique a obtenu un acide qu'il appelle acide terpénylique, et qui a pour formule $C^8H^{12}O^4$.

Tous ces produits d'oxydation renferment moins de carbone que le corps qui a servi à les préparer.

3e Famille. — Glycols répondant à la formule $C^nH^{2n-8}O^2$. (Glycols aromatiques.)

Les glycols appartenant à cette famille sont peu nombreux à cause de la difficulté qu'il y a à préparer les bromures aromatiques $C^nH^{2n-8}Br^2$ correspondant aux bromures $C^nH^{2n}Br^2$.

Ces glycols sont aux alcools aromatiques monoatomiques ce que les glycols saturés sont aux alcools saturés de la série grasse.

(1) Hempel. Bulletin de la Société chimique, t. XXVI, p. 401.

$C^8H^8\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	C^8H^9OH	$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	C^2H^5OH
Glycol tollylénique.	Alcool tollylique.	Glycol éthylénique.	Alcool. éthylique.

Nous avons vu que les alcools diatomiques saturés s'obtenaient en partant des carbures C^nH^{2n}; or, dans la série aromatique, on ne connaît que peu de carbures répondant, quant à leurs propriétés, à ceux de la formule C^nH^{2n}, d'où la difficulté de préparer les glycols aromatiques.

D'après ce que nous avons dit à propos des alcools aromatiques monoatomiques et des glycols de la série grasse, il est facile d'entrevoir les nombreux isomères qui peuvent se rattacher aux alcools biatomiques renfermant le noyau benzinique.

Ces isomères dépendront :

1° De la nature de l'hydrocarbure fondamental, fait sur lequel nous avons déjà insisté ;

2° De la position qu'occuperont les deux groupes OH dans la chaîne latérale.

En faisant abstraction des isoméries dues à la nature du carbure fondamental, et en ne considérant ces glycols qu'au dernier point de vue, nous pouvons entrevoir au moins les sept combinaisons que nous avons établies pour les glycols saturés.

Le nombre restreint d'alcools biatomiques aromatiques connu jusqu'à ce jour nous dispense d'entrer dans plus de considérations théoriques sur cette classe de composés ; nous nous bornerons à faire l'histoire des deux termes connus et qui sont du reste isomères. Le premier de ces corps a été découvert par M. Grimaux (1), qui lui a donné le nom d'alcool tollylénique, et son isomère le glycol styrolénique a été préparé par MM. Wachendorff et Zincke (2). Ces deux corps répondent aux formules suivantes :

(1) Grimaux. Bulletin de la Société chimique, t. XVI, p. 194.

(2) Wachendorff et Zincke. Berichte der deut. chem Gesell., t. X, p. 1004.

$C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\CH^2OH\end{cases}$ — Glycol tollylénique.

$C^6H^5 - CHOH - CH^2OH$ — Glycol styrolénique.

Le premier correspond à l'alcool méthylbenzylique, tandis que le second est le glycol correspondant à l'alcool phényléthylique.

$C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\CH^3\end{cases}$ — Alcool méthylbenzylique.

$C^6H^5 - CH^2 - CH^2OH$ — Alcool phényléthylique.

Ces glycols s'obtiennent de la même manière que ceux de la série grasse. On prépare les bromures $C^6H^4\begin{cases}CH^2Br\\CH^2Br\end{cases}$ et $C^6H^5CHBr - CH^2Br$, qu'on transforme en diacétates au moyen de l'acétate de potassium. Ces éthers sont ensuite saponifiés.

L'alcool tollylénique est biprimaire, et pour cette raison il devrait fournir avec les oxydants deux aldéhydes et deux acides. On ne connaît jusqu'à présent que le dernier terme de l'oxydation, l'acide téréphtalique.

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\CH^2OH\end{cases} + \begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}\Big\} = C^6H^4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 2H^2O$$

Glycol tollylénique. — Oxygène. — Acide téréphtalique. — Eau.

Il jouit du reste des autres propriétés des glycols. M. Grimaux en a préparé le diacétate, le monobenzoate, la monoéthyline, et a pu constater la formation de produits condensés nC^8H^8O. Quant au second de ces alcools, il possède la constitution d'un glycol primaire secondaire, constitution que justifient les dérivés oxydés. L'acide azotique à froid le convertit en un alcool acétone, le benzoïlcarbinol, puis en chauffant il le transforme en un acide acétone, l'acide formobenzoïlique.

$C^6H^5 - CHOH - CH^2OH + O^2 = C^6H^5 - CO - CH^2OH + H^2O$

Glycol styrolénique. Oxygène. Benzoïlcarbinol. Eau.

$C^6H^5 - CHOH - CH^2OH + \left.\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}\right\} C^6H^5 - CO - COOH + 2H^2O$

Glycol styrolénique. Oxygène. Acide formobenzoïlique. Eau.

La théorie permet aussi d'entrevoir la formation de l'aldéhyde acétone C^6H^5COCHO, mais les auteurs n'ont pu constater la présence de ce corps dans les produits d'oxydation.

Ces derniers diffèrent donc notablement de ceux que fournit le glycol de M. Grimaux, et cette différence tient à l'isomérie par compensation de l'hydrocarbure fondamental. On peut dire qu'en général les glycols des hydrocarbures aromatiques qui ne possèdent qu'une chaîne latérale ne peuvent point donner naissance à des acides bibasiques, polybasiques, tandis que les glycols qui dérivent des hydrocarbures à plusieurs chaînes latérales peuvent fournir des acides bibasiques, polybasiques.

Comme les alcools aromatiques monoatomiques, les glycols sont susceptibles d'engendrer des dérivés qui résultent de la substitution d'un élément quelconque à l'hydrogène uni au noyau C^6, dérivés dont le nombre d'isomères sera aussi considérable que celui des alcools monoatomiques.

4e Famille. — Glycols répondant à la formule générale $C^nH^{2n-14}O^2$.

M. Grimaux range dans ce groupe l'hydrobenzoïne et son isomère l'isohydrobenzoïne.

$$C^6H^5 - CHOH - CHOH - C^6H^5$$

Hydrobenzoïne.

Ces deux composés s'obtiennent en traitant l'essence d'amandes amères par de l'amalgame de sodium. MM. Lim-

pricht et Schwanert ont pendant longtemps considéré ces deux glycols comme des isomères des alcools totuyléniques qu'ils avaient obtenu en traitant le stilbène par du brome, transformant le bromure en diacétate, et saponifiant la diacétine. MM. Forst et Zincke (1) ont démontré depuis l'identité de ces corps.

L'hydrobenzoïne est le glycol correspondant à l'hydrate de toluylène.

$C^6H^5 - CHOH - CHOH - C^6H^5$ — Hydrobenzoïne.

$C^6H^5 - CH^2 - CHOH - C^6H^5$ — Hydrate de toluylène.

L'hydrobenzoïne ou alcool stilbénique répond à un glycol bisecondaire et ne peut par conséquent fournir d'acides. En effet, les agents oxydants le convertissent en un alcool acétone, la benzoïne, puis en une diacétone, le benzile.

$$C^6H^5 - CHOH - CHOH - C^6H^5 + O = H^2O + C^6H^5 - CO - CH^2OH - C^6H^5$$

Hydrobenzoïne. Oxygène. Eau. Benzoïne.

$$C^6H^5 - CHOH - CHOH - C^6H^5 + O^2 = H^2O + C^6H^5 - CO - CO - C^6H^5$$

Hydrobenzoïne. Oxygène. Eau. Benzile.

Ces produits d'oxydation traités par l'hydrogène naissant régénèrent le glycol stilbénique. Indépendamment des éthers, on connaît l'anhydride correspondant à cet alcool, Il porte le nom de désoxybenzoïne et a pour formule:

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH \diagdown \\ \qquad\qquad\quad O \\ C^6H^5 - CH \diagup \end{array}$$

Ce nouveau dérivé jouit du reste des propriétés des anhydrides des glycols. L'hydrogène naissant convertit le désoxybenzoïne en alcool toluylique,

(1) Forst et Zincke. Berichte der deut chem. Gesell., t. VIII, p. 1708.

$$\begin{matrix} C^6H^5 - CH \\ \quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad O \\ \quad\quad \diagup \\ C^6H^5 - CH \end{matrix} \quad + \quad H^2 \quad = \quad C^6H^5 - CHOH - CH^2 - C^6H^5$$

Désoxybenzoïne. Hydrogène. Hydrate de toluylène.

La constitution de l'isohydrobenzoïne n'est pas encore connue.

Glycol répondant à la formule $C^{26}H^{22}O^2$ *ou benzopinakone.*

Ce glycol s'obtient dans les mêmes conditions que celles dans lesquelles se produit le pinacone hexylénique. Elle résulte de l'action de l'hydrogène naissant sur le benzophénone.

$$2\,(C^6H^5 - COC^6H^5) + H^2 = \begin{matrix} C^6H^5 \\ \diagdown \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix} C(OH) - C(OH) \begin{matrix} C^6H^5 \\ \diagup \\ \diagdown C^6H^5 \end{matrix}$$

L'acide chromique la transforme en benzophénone. Glycolbitertiaire comme la pinacone.

M. Grimaux (1) a donné à un dérivé du tétrachlorure de naphtaline le nom de glycol naphthydrénique bichloré et lui assigne la formule

$$C^{10}H^8Cl^2\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Il l'obtient en chauffant au vase clos à 180° 190° un mélange de 30 parties de tétrachlorure de naphtaline et de une partie d'eau.

Sa fonction a été établie par la préparation d'un diacétate et d'un dibenzoate.

(1) Bull. de la Soc. chim. Paris, t. XVIII, p. 206.

L'auteur a aussi entrevu une monochlorhydrine $C^{10}H^8Cl^2\left\{\begin{matrix}Cl\\OH.\end{matrix}\right.$

L'oxydation ménagée a fourni un corps non encore étudié et finalement de l'acide phtalique. L'hydrogène naissant convertit ce glycol en naphtol. L'étude de ce composé n'étant pas complète, il n'est pas permis de se prononcer davantage sur sa fonction.

3e *Ordre. — Alcools triatomiques.*

Le nombre de ces alcools étant fort limité, nous nous proposons d'étudier séparément chacun d'eux.

1re Famille. — Alcools triatomiques de la formule $C^nH^{2n+2}O^3$.

Ces alcools qu'on nomme généralement des glycérines peuvent être envisagés comme résultant de la substitution de trois groupes d'hydroxyle à trois atomes d'hydrogène des hydrocarbures saturés.

$C^3H^5(H^3)$	$C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$
Hydrure de propyl.	Glycérine.

Au sujet des glycérines, nous pourrions répéter ce que nous avons dit à propos des glycols.

En raison de leur triatomicité, la théorie laisse entrevoir pour ces alcools des isomères en quantite plus considérable encore que ceux qui se rattachent aux glycols. Comme on ne connaît que deux de ces composés, nous éviterons d'entrer dans des considérations générales et nous nous bornerons à décrire les modes de formations et les dérivés des termes connus.

Cependant nous croyons utile de faire au sujet de ces alcools les mêmes remarques que celles que nous avons faites concernant les glycols. Nous avons fait observer que le premier des termes des alcools biatomiques n'existait pas à l'état de liberté, mais qu'un certain nombre de composés pouvaient être envisagés comme ses dérivés éthérés.

La glycérine correspondant à l'alcool méthylique est aussi hypothétique que le glycol méthylénique, et cependant certains corps peuvent être regardés comme des dérivés éthérés d'un alcool triatomique de la formule

$$CH''' \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \end{array} \right.$$

Nous ne citerons que le chloroforme, l'éther de Kay, l'acide méthintrisulfureux, etc.., qui sont le premier la trichlorhydrine, le second la triéthyline et le troisième l'acide trisulfonique d'une glycérine méthylénique.

Ex.	$CH''' \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \end{array} \right.$	$CH''' \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \end{array} \right.$	$CH''' \left\{ \begin{array}{l} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{array} \right.$	$CH''' \left\{ \begin{array}{l} SO^2OH \\ SO^2OH \\ SO^2OH \end{array} \right.$
	Glycérine méthylénique hypothétique.	Trichlorhydrine.	Triéthyline.	Acide méthintrisulfureux.

Enfin l'acide cyanhydrique répondrait à une amine $CH'''Az$.

Les mêmes remarques pourraient être faites au sujet du second terme de la série qui est également inconnu et dont le radical serait $C^2H^{3'''}$. Les composés suivants peuvent se rattacher à cette glycérine hypothétique.

$$C^2H^{3'''} \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \end{array} \right.$$

Glycérine hypothétique.

$CH^3 - CCl^3$	$CH^3 - C \begin{array}{l} \diagup OH \\ - CAz \\ \diagdown Cl \end{array}$	$CH^3 - C \equiv \left\{ \begin{array}{l} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{array} \right.$	$CH^3 - C \equiv Az$
Trichloréthane ou trichlorhydrine.	Cyanochlorhydrine.	Triethyline.	Acétonitrile ou amine de la glycérine éthylique.

Le terme le plus important de ces alcools triatomiques est celui qui correspond à l'alcool et au glycol propylique.

Les relations suivantes existent entre ces alcools.

C^3H^7OH	$C^3H^6\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$	$C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$
Alcool propylique.	Glycol propylénique.	Glycérine propylique.

La glycérine existe à l'état d'éther dans tous les corps gras. Il suffit de saponifier ces derniers pour la mettre en liberté.

$$2\left(\begin{matrix}3(C^nH^{2n-1}O)\\C^3H^5\end{matrix}\Big\}O^3\right) + 3\left(\begin{matrix}Ca\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) = 2\left(\begin{matrix}C^3H^5\\H^3\end{matrix}\Big\}O^3\right) + 3\left(\begin{matrix}2(C^nH^{2n-1}O)\\Ca\end{matrix}\Big\}O^2\right)$$

Corps gras. — Chaux. — Glycérine. — Savon de chaux.

M. Wurtz a obtenu cet alcool en soumettant le tribromure d'allyle à un traitement semblable à celui qui lu a fourni le glycol au moyen du bromure d'éthylène, mais le tribromure d'allyle employé provenait de la glycérine elle-même, de sorte qu'on ne pouvait pas considérer cette formation comme une véritable synthèse.

La vraie synthèse de ce corps a été faite par MM. Friedel et Sylva, qui sont partis de l'acétone dont la synthèse totale est facile à faire. Les auteurs ont transformé l'acétone en alcool isopropylique au moyen de l'hydrogène naissant; ils ont ensuite préparé l'iodure d'isopropyle qu'ils ont soumis à l'action du chlore pour obtenir le chlorure de propylène. Celui-ci chauffé en vase clos avec du trichlorure d'iode se convertit en trichlorhydrine glycérique qui, à son tour chauffée avec de l'eau, fournit de la glycérine et de l'acide chlorhydrique.

1) $2\ C^3H^7I + 3\ Cl^2 = 2\ C^3H^6Cl^2 + 2\ HCl + I^2$

Iodure d'isopropyle. — Chlore. — Chlorure de propylène. — Acide chlorhydrique. — Iode.

2) $C^3H^6Cl^2 + ICl^3 = C^3H^5Cl^3 + HCl + ICl$

Chlorure de propylène.	Trichlorure d'iode.	Trichlorhydrine glycérique.	Acide chlorhydrique.	Protochlorure d'iode.

3) $C^3H^5Cl^3 \quad 3\,H^2O \quad C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 3\,HCl$

Trichlorhydrine glycérique.	Eau.	Glycérine.	Acide chlorhydrique.

Structure et dérivés. — Parmi toutes les formules de constitution proposées pour la glycérine, on admet généralement la suivante, quoiqu'elle ne réponde pas à toutes les métamorphoses de cet alcool.

$$\begin{matrix}CH^2OH\\|\\CHOH\\|\\CH^2OH\end{matrix}$$

La synthèse totale de ce corps et la transformation en iodure d'isopropyle sous l'influence de l'acide iodhydrique viennent à l'appui de cette manière de voir. Il est facile de remarquer que cette structure répond à celle d'un alcool secondaire biprimaire.

Dérivés oxydés de la glycérine. — En sa qualité d'alcool triatomique, la glycérine devrait fournir toute une série de produits d'oxydation. M. Berthelot en a prévu jusqu'à 16.

Cependant on n'en a encore préparé qu'un : c'est l'acide glycérique.

$$\begin{matrix}CH^2OH\\|\\CHOH\\|\\CH^2OH\end{matrix} + O^2 = H^2O + \begin{matrix}CH^2OH\\|\\CHOH\\|\\CO^2OH\end{matrix}$$

Glycérine.	Oxygène.	Eau.	Acide glycérique.

Il est vrai qu'il existe deux autres acides pouvant se rat-

tacher à la glycérine, mais ces corps n'ont pas encore été obtenus en partant de cet alcool triatomique.

$$CH^2OH - CO - COOH, \quad COOH - CO - COOH, \quad CHOH\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$$

Acide carbacétoxylique. Acide mésoxalique. Acide tartronique.

Le premier d'entre ces composés est un alcool acide acétone, le second est acide acétone, et le troisième un acide alcool.

Ethers haloïdes ou éthers simples. — La glycérine peut s'unir avec deux ou trois molécules d'un hydracide pour donner naissance à trois catégories d'éthers simples. Cette union est accompagnée par l'élimination de une, deux, trois molécules d'eau. Les exemples suivants rendent compte des fonctions que possèdent ces éthers.

$$\text{I} \quad \begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} \qquad \text{II} \quad \begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} \qquad \text{III} \quad \begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

Monochlorhydrine. Dichlorhydrine. Trichlorhydrine.

En effet, les deux premiers d'entre ces corps sont des éthers alcools, tandis que le troisième est le seul éther simple proprement dit.

En envisageant ces schémas, il est facile de voir qu'il peut exister pour chacun des deux premiers éthers deux isomères dont la nature dépendra de la position qu'occupe le chlore dans la molécule.

On connaît en effet deux monochlorhydrines et deux dichlorhydrines.

CH^2OH	CH^2OH	CH^2OH	CH^2Cl
$CHOH$	$CHCl$	CH^2Cl	$CHOH$
CH^2Cl	CH^2OH	CH^2Cl	CH^2Cl
α	β	α	β
Monochlorhydrines.		Dichlorhydrines.	

Les éthers des deux premières catégories avec leurs isomères peuvent s'obtenir par l'action directe des hydracides sur la glycérine, mais les éthers simples proprement dits ne se produisent qu'en présence des chlorures et bromures de phosphore.

Indépendamment des exemples cités plus haut, on peut concevoir l'existence d'un grand nombre d'éthers renfermant à la fois deux ou métalloïdes différents.

CH^2Cl	CH^2Cl
$CHBr$	CH^2Cl
CH^2OH	CH^2Br
Monochlorobromhydrine.	Dichlorobromhydrine.

Ces différents éthers sont susceptibles de donner naissance à des composés, dont la nature varie avec celle des réactifs qu'on fait agir sur eux et avec la position qu'occupe le métalloïde dans le molécule éthéré. N'envisageons qu'un certain nombre d'entre eux. Vient-on à traiter la monochlohydrine α par de l'hydrogène naissant, on obtient le glycol propylénique primaire secondaire, tandis que la monochlorhydrine β fournira dans les mêmes conditions l'alcool propylénique biprimaire. Il en est de même des dichlorhydrines. La première fournira de l'alcool propylique primaire, tandis que la seconde donnera de l'alcool secondaire.

Ex. $CH^2OH - CHOH - CH^2Cl + H^2 = HCl + CH^2OH - CHOH - CH^3$

Monochlorhydrine α. — Hydrogène. — Acide chlorhydrique. — Glycol propylénique primaire secondaire.

$$CH^2OH - CHCl - CH^2OH + H^2 = HCl + CH^2OH - CH^2 - CH^2OH$$

Monochlorhydrine β. Hydrogène. Acide chlorhydrique. Glycol propylénique bi-primaire.

$$CH^2OH - CHCl - CH^2Cl + H^4 = 2\ HCl + CH^2OH - CH^2 - CH^3$$

Dichlorhydrine α. Hydrogène. Acide chlorhydrique. Alcool propylique primaire.

$$CH^2Cl - CHOH - CH^2Cl + H^4 = 2\ HCl + CH^3 - CHOH - CH^3$$

Dichlorhydrine β. Hydrogène. Acide chlorhydrique. Alcool isopropylique.

Si l'on traite les deux dichlorhydrines α et β par de la potasse, on obtient un nouveau corps auquel M. Berthelot a donné le nom d'épichlorhydrine et que M. Reboul considère comme l'éther chlorhydrique du premier anhydride de la glycérine.

Ex.

$$\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} + (KHO) = KCl + H^2O + \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}\!\!>O$$

Dichlorhydrine. Potasse. Chlorure de potassium. Eau. Epichlorhydrine.

Cette épichlorhydrine, dont la constitution a été différemment interprétée, se combine à l'eau, à la manière des anhydrides pour former la monochlorhydrine α.

$$\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}\!\!>O + H^2O = \begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

Epichlorhydrine. Eau. Monochlorhydrine α.

Elle se combine aux acides, à l'alcool pour former les corps suivants.

$$CH^2-CH-CH^2Cl + HCl = CH^2OH - CHCl - CH^2Cl$$
(époxyde : O relie les deux premiers carbones)

Epichlorhydrine. Dichlorhydrine α.

$$CH^2-CH-CH^2Cl + C^2H^3OOH = CH^2OC^2H^3O - CHOH - CH^2Cl$$
(époxyde : O relie les deux premiers carbones)

Epichlorhydrine. Acide acétique. Acétochlorhydrine.

$$CH^2-CH-CH^2Cl + C^2H^5OH = CH^2OC^2H^5 - CHOH - CH^2Cl$$
(époxyde : O relie les deux premiers carbones)

Epichlorhydrine. Alcool. Ethychlorhydrine de la glycérine.
Etc. Etc.

Ces propriétés de l'épichlorhydrine sont identiques à celles que possède l'oxyde d'éthylène ou anhydride du glycol. Elles ont conduit les auteurs à la considérer comme un corps résultant de la substitution du groupe CH^2Cl à un atome d'hydrogène de l'oxyde d'éthylène.

Si l'on traite cette épichlorhydrine par de l'acétate de potassium pour obtenir le glycide monoacétique, qu'on décompose cet acétate par de la soude (1) ou de la baryte (2) et qu'on reprenne le produit par de l'éther, on obtient un nouveau corps qu'on appelle glycide et qui est le premier anhydride de la glycérine.

$$2\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}\!\!>\!O + Ba\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = 2\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}\!\!>\!O + BaCl^2$$

Epichlorhydrine. Baryte. Glycide. Chlorure de baryum.

Ce nouveau composé jouit des mêmes propriétés que son éther chlorhydrique.

La *trichlorhydrine* soumise à l'influence de la potasse

(1) Gegerfeldt. Bulletin de la Soc. chim. Paris, t. XXIII, p. 160.
(2) Hanriot. Thèse de doctorat ès-sciences. Paris, 1879, p. 51.

fournit un glycide dichlorhydrique qui n'est autre chose que du propylène bichloré.

$$\underset{\text{Trichlorhydrine.}}{CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{KCl} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Propylène bichloré.}}{CH^2 = CCl - CH^2Cl}$$

En résumé, les éthers simples de la glycérine peuvent se diviser :

1° Ethers alcools. Ex. : Monochlorhydrines α et β, dichlorhydrines α et β, etc..

2° Ethers alcools. Ex : Tribromhydrine, dichloromonobromhydrine, etc.

3° Ethers anhydrides. Ex. : Epichlorhydrine.

Ethers composés ou glycérides. Comme les précédents, ces composés résultent de la combinaison avec la glycérine de une, deux, trois molécules d'acides avec élimination de une, deux, trois molécules d'eau.

On peut distinguer ces éthers :

1° En éthers composés neutres,

2° En éthers composés alcools,

3° En éthers composés acides alcools,

4° En éthers composés acides.

Ethers composés neutres. Ces composés sont représentés dans la nature par les corps gras. Ils résultent pour la plupart de la combinaison de la glycérine avec trois molécules d'un acide monoatomique, et ont pour formule générale $C^3H^5\left\{\begin{matrix}OR,\\OR,\\OR,\end{matrix}\right.$ R, représentant un radical acide monoatomique.

On peut aussi concevoir l'existence d'éthers composés mixtes, c'est-à-dire des corps renfermant des radicaux

acides différents. Les formules suivantes rendent compte de ce genre de composés.

$$C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OR'\\OR'\\OS'\end{array}\right. \qquad C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OR'\\OS'\\OT'\end{array}\right. \qquad C^3H^5\left\{\begin{array}{l}O\\O\\OS'\end{array}\right. \!\!>R''$$

R, S, T, représentant des radicaux acides monoatomiques différents, R'' un radical diatomique. Enfin il existe des éthers renfermant à la fois des radicaux acides et du chlore, brome, etc.

$$\text{Ex.}\quad C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\\Cl\end{array}\right. \qquad C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OC^2H^3O\\Cl\\Cl\end{array}\right. \qquad C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OC^2H^3O\\Cl\\Br\end{array}\right.$$

Diacétochlorhydrine. Acétodichlorhydrine. Acétochlorhydrobromhydrine.

Ethers composés alcools. Tous ces éthers ont été obtenus artificiellement. Ils dérivent de la glycérine dans laquelle une partie seulement de l'hydrogène a été remplacée par des radicaux acides.

Ils peuvent être mono, diatomiques, simples ou mixtes, etc... Les exemples suivants rendront compte du grand nombre de composés qui rentre dans ce groupe.

$$C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OH\\OR'\\OR'\end{array}\right. \qquad C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OH\\OR'\\OS'\end{array}\right. \qquad C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OR'\end{array}\right. \qquad C^3H^5\left\{\begin{array}{l}O\\O\\OH\end{array}\right. \!\!>R''$$

Ether monoalcoolique. Ether monoalcoolique mixte. Ether dialcoolique. Ether monoalcoolique.

Ethers composés acides alcools. Ces éthers résultent de la combinaison de une ou deux molécules d'acides polybasiques avec une molécule de glycérine, et dans cette union il ne se sépare qu'une ou deux molécules d'eau. Ces composés peuvent être à la fois monoalcoolique et bibasique,

bialcoolique et monobasique, bialcoolique et bibasique, etc..., ces fonctions étant sous la dépendance de l'acide combiné.

Ex. (1)

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + So^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OSO^2OH\end{matrix}\right. + H^2O$$

Glycérine. — Acide sulfurique. — Acide glycérisulfurique bialcoolique monobasique. — Eau.

(2)

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + Pho\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OPhO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + H^2O$$

Glycérine. — Acide phosphorique. — Acide phosphoglycérique bialcoolique bibasique. — Eau.

(3)

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + C^4H^4O^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OC^4H^4O^4OH\end{matrix}\right. + H^2O$$

Glycérine. — Acide tartrique. — Acide glycérimonotartrique bialcoolique monobasique. — Eau.

(4)

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 2C^4H^4O^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OC^4H^4O^4\\OC^4H^4O^4\end{matrix}\right. + 2H^2O$$

Glycérine. — Acide tartrique. — Acide glycériditartrique monoalcoolique bibasique. — Eau.

Éthers composés acides. On peut considérer ces éthers comme des combinaisons de glycérine avec deux ou trois molécules d'acide bibasique ou polybasique, combinaison qui s'est effectuée avec séparation de trois molécules d'eau.

Ex.

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 2C^4H^4O^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = 3H^2O + C^3H^5\left\{\begin{matrix}OC^4H^4O^4OH\\O\\O\end{matrix}\right.\!\!>C^4H^4O^4$$

Glycérine. — Acide tartrique. — Eau. — Acide épiglycériditartrique (Berthelot).

Etc. — Etc. — Etc.

Il existe aussi un acide glycéritritartrique que M. Berthelot considère comme quadribasique (1).

(1) Berthelot. Chimie fondée sur la synthèse, pp. 113-114.

Ethers proprement dit. $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right\}O^3$. Ce composé se retire des produits de l'action du chlorure de calcium sur la glycérine. Il se trouve aussi parmi les résidus de la préparation de l'alcoöl allylique au moyen du procédé Henninger et Tollens. On peut l'envisager comme une double molécule de glycérine moins trois équivalents d'eau.

Ethers mixtes. Ces éthers peuvent être aussi nombreux et aussi variés que les éthers composés.

On distinguera : 1° des éthers mixtes alcools; 2° des éthers mixtes proprements dits.

1° Les deux catégories d'éthers mixtes alcools auront pour formules générales

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}O\\O\\OH\end{matrix}\right.{>}A'' \quad C^3H^5\left\{\begin{matrix}OA'\\OA'\\OH\end{matrix}\right. \quad C^3H^5\left\{\begin{matrix}OA'\\OB'\\OH\end{matrix}\right. \quad C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OA'\end{matrix}\right.$$

Ethers mixtes monoalcooliques. — Ether doublement mixte monoalcoolique. — Ether mixte bialcoolique.

2° Les éthers mixtes proprement dits peuvent rentrer dans les formules suivantes :

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}OA'\\OA'\\OA'\end{matrix}\right. \quad C^3H^5\left\{\begin{matrix}OA'\\OB'\\OB'\end{matrix}\right. \quad C^3H^5\left\{\begin{matrix}OA'\\OB'\\OC'\end{matrix}\right. \quad C^3H^5\left\{\begin{matrix}OA'\\O\\O\end{matrix}\right.{>}A''$$

Ether mixte. — Ether doublement mixte. — Ether triplement mixte. — Ether doublement mixte.

Dans ces exemples, A, B, C, représentent des radicaux alcooliques monoatomiques et A″, un radical alcoolique diatomique.

Anhydrides. Nous avons déjà cité plus haut le seul glycide connu.

Mercaptans. En raison de sa triatomicité, la glycérine peut donner naissance à trois dérivés sulfurés. Ils résultent tous de l'action des chlorhydrines sur le sulfhydrate de potasse.

Ces dérivés varieront avec la nature des chlorhydrines qui servent de point de départ et peuvent être représentés par les formules suivantes.

CH^2OH	CH^2OH	CH^2OH	CH^2SH	CH^2SH
|	|	|	|	|
$CH\ OH$	$CHSH$	$CHSH$	$CHOH$	$CHSH$
|	|	|	|	|
CH^2SH	CH^2OH	CH^2SH	CH^2SH	CH^2SH
α	β	α	β	
Monosulfhydrines.		Disulfhydrines.		Trisulfhydrines.

Dérivés métalliques. Traitée par du sodium ou du potassium, la glycérine donne naissance à des produits de substitution qui jusqu'à présent n'ont guère pu être étudiés à cause de la nature de la masse qui se forme dans ces conditions. On a cependant pu isoler un des composés prévus par la théorie, la glycérine monosodée $C^3H^7NaO^3$.

Alcalis. Le nombre des dérivés ammoniacaux que la théorie prévoit pour la glycérine est considérable. Certains d'entre ces composés auront une constitution analogue à celle des nombreux corps qui précèdent, constitution qui dépendra du rôle que joue la glycérine dans la combinaison. Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer à plusieurs reprises, cette molécule peut fonctionner comme alcool monoatomique, comme alcool biatomique ou comme alcool triatomique. Suivant sa fonction, nous pouvons prévoir la série de corps suivants :



CH^2OH	CH^2OH	CH^2OH	CH^2AzH^2	CH^2AzH^2
|	|	|	|	|
$CHOH$	$CHAzH^2$	$CHA2H^2$	$CHOH$	$CH\ AzH^2$
|	|	|	|	|
CH^2AzH^2 et son isomère	CH^2OH	CH^2AzH^2	CH^2AzH^2	CH^2AzH^2
α	β	α	β	
Monoglycéramines.		Glycéryldiamines.		Glycéryl-triamine.

MM. Berthelot et de Luca ont les premiers obtenu un dérivé de ce genre ; ils lui assignent la formule

$$C^3H^5 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ AzH^2 \end{array} \right. \text{ Monoglycéramine.}$$

M. Reboul, en traitant l'épichlorhydrine par de l'ammoniaque, a isolé un corps qu'il appelle hémichlorhydramide $C^6H^{12}ClAzo^2$. Ces résultats ont été contestés dans ces derniers temps par M. Hanriot (1), qui considère le corps de M. Reboul comme une combinaison d'anhydride condensé de la glycérine avec du chlorure d'ammonium.

Dérivés obtenus par réduction et par déshydratation. Nous n'envisagerons que ceux qui s'obtiennent sous l'influence de l'acide oxalique. La glycérine traitée par cet acide donne lieu à une série de phénomènes fort remarquables signalés d'abord par M. Berthelot. Ainsi le savant chimiste a constaté qu'un mélange de cet alcool et d'acide oxalique chauffé à 100-110° fournissait de l'acide formique et de l'acide carbonique. M. Lorin (2), qui a généralisé cette action de l'acide $C^2O^4H^2$ sur presque tous les alcools polyatomiques, en donne l'interprétation suivante. Il admet qu'en mélangeant la glycérine et l'acide il se produit dans le premier temps de l'opération, à une température convenable, une monoformine et de l'acide carbonique aux dépens de

(1) Hanriot. Thèse de la Faculté des sciences. Paris, 1879.
(2) Lorin. Bulletin de la Société chimique.

l'acide oxalique; puis que cette monoformine subissant l'action de l'eau, se dédouble en acide formique et glycérine.

Cette dernière, en présence de l'excès d'acide oxalique, le décompose de nouveau pour se retransformer en monoformine qui à son tour se dédouble en acide formique et glycérine et ainsi de suite.

La théorie émise par M. Lorin est analogue à celle qu'a donnée M. Wiliamison pour l'éthérification de l'alcool.

(1) Ex. $C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + C^2O^2\begin{cases}OH\\ \\OH\end{cases} = CO^2 + C^3H^5\begin{cases}OCHO\\OH\\OH\end{cases} + H^2O$

Glycérine. Acide oxalique. Acide carbonique. Monoformine glycérique. Eau.

(2) $C^3H^5\begin{cases}OCHO\\OH\\OH\end{cases} + H^2O = CHO{-}OH + C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$

Monoformine Eau. Acide formique. Glycérine.

M. Lorin a de plus démontré que chauffée à 135°, la formine brute donnait lieu à un dégagement d'oxyde de carbone.

Les faits qui précèdent ne se rattachent qu'indirectement à ceux que nous voulions signaler. Cependant nous avons cru devoir les consigner, parce qu'ils sont en quelque sorte le point de départ de ceux qui vont suivre. Nous avous vu qu'en mélangeant la glycérine avec l'acide oxalique il se formait un éther formique de la glycérine. Si l'on chauffe cette monoformine (1) à une température de 190° à 260°, elle se dédouble en eau, acide carbonique et alcool allylique suivant l'équation :

$$C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\CHOH\end{cases} = CO^2 + H^2O + C^3H^5OH$$

Monoformine. Acide carbonique. Eau. Alcool allylique.

(1) Henninger et Tollens. Bulletin de la Société chimique, t. XI, p. 395.

L'alcool allylique est un dérivé de réduction et de déshydratation de la glycérine. Il en diffère par les éléments de l'eau et par un atome d'oxygène.

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} \quad \underset{\text{Eau et oxygène.}}{\left(H^2O + O\right)} = \underset{\text{Alcool ellylique.}}{C^3H^6O}$$

Glycérines condensées. — Ces dérivés de la glycérine ont la plus grande analogie avec les glycols condensés. Leur mode de formation est du reste identique. Ils résultent de l'action des monochlorhydrines sur la glycérine.

$$\text{Ex.}\quad \underset{\text{Monochlorhydrine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Alcool diglycérique.}}{\begin{matrix}C^3H^5\\ \\C^3H^5\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O\\OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

L'acide chlorhydrique mis en liberté réagit sur l'excédant de glycérine pour reproduire de la monochlorhydrine, laquelle au contact de l'alcool diglycérique produit de l'alcool triglycérique et ainsi de suite. On sépare les alcools polyglycériques par distillation fractionnée dans le vide.

Tous ces composés peuvent être envisagés comme résultant de la combinaison de deux, trois..... *n* molécules de glycérine avec élimination de une, deux..... *n-1* molécules d'eau.

Ils diffèrent des glycols condensés en ce qu'ils renferment un plus grand nombre de groupes d'hydroxyle que leurs générateurs, pris chacun en particulier, d'où il s'ensuit qu'ils jouent le rôle d'alcools d'atomicité supérieure.

Comme tous les alcools, ils sont susceptibles de s'éthérifier ; ainsi l'on connaît la monochlorhydrine diglycérique. Ils ont des anhydrides dont le mode de formation est identique à celui des anhydrides glycoliques.

$$\text{Ex.}\quad \begin{matrix} C^3H^5 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. \\ O \\ C^3H^5 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. \end{matrix} + KHO = KCl + H^2O + \begin{matrix} C^3H^5 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. \\ C^3H^5 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right. \end{matrix}$$

Monochlorhydrine diglycérique.. Potasse. Chlorure de potassium. Eau. Anhydride diglycérique.

Le second anhydride diglycérique est le composé

$$\left. \begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{matrix} \right\} O^3$$

déjà signalé et qu'on peut considérer comme l'éther proprement dit de la glycérine.

On connaît un alcool triglycérique auquel correspondent trois anhydrides, etc.

Il est à remarquer que dans la série des alcools biatomiques, il n'existe qu'un anhydride pour chaque glycol condensé, puisque chacun de ces alcools est biatomique, tandis que, pour chaque glycérine condensée, on peut prévoir un nombre d'anhydrides variant avec le nombre de molécules de glycérine entrées en réaction.

Isoamylglycérine (1). — Le mode de préparation de cette glycérine est à peu près identique à celui qui a servi à MM. Friedel et Sylva pour faire la synthèse de la glycérine propylénique. On traite le bibromure d'isamylène par la potasse pour obtenir l'isamylène monobromé, celui-ci est combiné au brome, et le bibromure d'isamylène monobromé qui en résulte est chauffé avec de l'acétate de potassium. La triacétine obtenue, saponifiée par un alcali, fournit l'isamylglycérine ou diméthyglycérine.

$$\begin{matrix} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix} \quad \text{isamylglycérine.}$$

(1) Bauer. Répertoire de chimie pure, t. IV, p. 119.

Les dérivés de ce nouvel alcool ne sont guère étudiés. Cette glycérine répond à un alcool triatomique primaire, secondaire, tertiaire. La théorie laisse donc entrevoir pour cet alcool des dérivés encore plus nombreux que ceux qui dépendent de la glycérine propylénique.

2° Famille. Glycérines de la formule $C^nH^{2n-6}O^3$ Glycérine aromatique.

Nous avons fait remarquer, à propos des alcools aromatiques, que la présence de groupes de la série grasse, dans les hydrocarbures de la série aromatique, procure à ces derniers la faculté de fournir des dérivés présentant les mêmes caractères généraux que les corps de la série saturée. C'est guidé par ces considérations que M. Grimaux (1) a cherché à préparer la première glycérine aromatique.

Dans ce remarquable travail, ce savant s'est basé pour faire cette synthèse sur un procédé de préparation de la glycérine ordinaire au moyen de l'alcool allylique. Cet alcool non saturé est susceptible de se combiner avec deux atomes de brome pour engendrer la dibromhydrine glycérique, laquelle fournit par un traitement approprié de la glycérine. Or on sait que l'acide cinnamique n'est autre chose que l'acide phénylacrylique ; l'alcool correspondant à cet acide aura donc la constitution d'un alcool phénylallyque, constitution analogue à celle de l'alcool allylique.

CH^2	$CH(C^6H^5)$
‖	‖
CH	CH
|	|
CH^2OH	CH^2OH
Alcool allylique.	Alcool cinnamylique ou phénylallylique.

(1) Grimaux. Bulletin de la Société chimique, t. XX, p. 118.

Cette analogie de constitution fit présumer à M. Grimaux une analogie de propriétés.

En effet, l'alcool phénylallylique se combine à deux atomes de brome pour fournir une dibromhydrine. Celle-ci chauffée avec de l'eau subit une double décomposition et donne une glycérine et de l'acide bromhydrique.

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{l} CH\ C^6H^5 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^2OH \end{array} & + Br^2 = & \begin{array}{l} CH(C^6H^5)Br \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH^2OH \end{array} \\ \text{Alcool phénylallylique.} & \text{Brome.} & \text{Dibromhydrine.} \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} \begin{array}{l} CHBr(C^6H^5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH^2OH \end{array} & + 2H^2O = & 2BrH + & \begin{array}{l} CH(C^6H^5)OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{array} \\ \text{Dibromhydrine de la phénylglycérine.} & \text{Eau.} & \text{Acide bromhydrique.} & \text{Phénylglycérine.} \end{array}$$

L'auteur appelle cet alcool, phénylglycérine ou stycérine. Il en a préparé l'acétodibromhydrine, la tribromhydrine, la chlorhydrodibromhydrine, la triacétine et a démontré par ces faits sa fonction d'alcool triatomique.

La constitution de ce corps répond à celle d'un alcool primaire bisecondaire.

4° *Ordre. Alcools tétratomiques.*

Il existe un seul composé dont les fonctions répondent à celles d'un alcool tétratomique : c'est l'érythrite ou érythroglucine $C^4H^{10}O^4$.

Cet alcool se trouve dans la nature à l'état d'éthers orsellique et oxalique.

Sa formule a été établie par M. de Luynes et sa fonction a été déterminée par M. Berthelot, qui a préparé un cer-

tain nombre d'éthers auxquels il donne le nom d'érythrides. Sa constitution répond probablement au schéma

$$\begin{array}{l} CH^2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH^2-OH \end{array}$$

Cette formule est basée sur la propriété que possède cet alcool de fournir sous l'influence de l'acide iodhydrique de l'iodure de butyle normal secondaire.

Le nombre de dérivés auxquels ce corps peut donner naissance est considérable ; nous ne signalerons que les principaux.

Dérivés oxydés. — Les produits d'oxydation que la théorie permet d'entrevoir sont très-nombreux. Nous ne citerons que le terme connu.

Une solution aqueuse d'érythrite soumise à l'influence de la mousse de platine se transforme en acide érythroglucique

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH^2OH \end{array} + O^2 = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{array} + H^2O$$

Érythrite. Oxygène. Acide érythroglucique. Eau.

On pourrait considérer l'acide tartrique comme l'acide biatomique correspondant à cet alcool, mais la présence de cet acide n'a pas été constatée dans les produits d'oxydation de l'érythrite.

Acide érythroglucique (monobasique).	Acide tartrique (bibasique).
COOH	COOH
|	|
CHOH	CHOH
|	|
CHOH	CHOH
|	|
CH^2OH	CH^2-OH

Ethers haloïdes. — On a préparé une dichlorhydrine, une dibromhydrine, une tétrachlorhydrine, etc.

$$C^4H^6\begin{cases}OH\\OH\\Br\\Br\end{cases} \quad C^4H^6\begin{cases}OH\\OH\\Br\\Br\end{cases} \quad C^4H^6\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$$

Nous ferons observer que chacun de ces éthers, sauf le dernier, peut avoir plusieurs isomères.

Ethers composés.—On connaît l'érythride tétrabenzoïque, tétranitrique, la dinitroérythrochlorhydrine, etc., etc.

Dérivés obtenus par réduction. — Nous avons déjà vu que l'érythrite chauffée avec de l'acide iodhydrique fournissait de l'iodure de butyle normal secondaire.

Traitée par de l'acide oxalique, dans les mêmes conditions que la glycérine, elle donne naissance à de l'acide formique (1).

Enfin soumise à l'influence de l'acide formique ou de l'acide oxalique, l'érythrite donne des formines que la chaleur dédouble en érythroglycol $C^4H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ et un hydrocarbure isomère du crotonylène (2).

(1) Lorin. Bulletin de la Société chimique.
(2) Henninger. Bulletin de la Société chimique, t. XIX, p. 2 et 145.

5° *Ordre. Alcools pentatomiques.*

Les alcools pentatomiques saturés répondant à la formule $C^nH^{2n+2}O^5$ ne sont pas connus. La quercite et son isomère la pinite (1) peuvent être envisagés comme des alcools pentatomiques, quoiqu'ils présentent vis-à-vis de l'alcool saturé hypothétique $C^6H^{14}O^5$ les relations d'aldéhyde à alcool.

$C^6H^{14}O^5$	—	H^2	=	$C^6H^{12}O^5$
Alcool inconnu.				Quercite ou pinite.

Les faits ne militent pas en faveur de cette hypothèse. En effet pour que la quercite fût un aldéhyde il faudrait qu'elle donnât par l'hydrogène naissant l'alcool $C^6H^{14}O^5$, fait qui n'a pas encore été démontré. De plus elle devrait jouir des propriétés réductrices, devait se combiner à un atome d'oxygène pour fournir un acide, etc....

Les travaux de M. Berthelot et ceux de M. Prunier viennent au contraire à l'appui de la première manière de voir, La quercite est donc un alcool qui présente vis-à-vis des corps inconnus $C^6H^{14}O^5$ les mêmes rapports que l'alcool allylique présente vis-à-vis de l'alcool propylique ou bien encore que le glycol crotonylénique ou érythroglycol présente vis-à-vis du glycol butylénique, etc....

$C^6H^{14}O^5$	—	H^2	=	$C^6H^{12}O^5$
Alcool inconnu.		Hydrogène.		Quercite.
$C^4H^{10}O^2$	—	H^2	=	$C^4H^8O^2$
Glycol butylénique.		Hydrogène.		Erythroglycol.
C^3H^8O	—	H^2	=	C^3H^6O
Alcool propylique.		Hydrogène.		Alcool allylique.

(1) On peut également envisager l'isodulcite et le sucre de rhamnégine comme des isomères de la quercite. On sait en effet que ces sucres dont la formule brute répond à celle de la mannite, perdent facilement à la température de 100°, une molécule d'eau, qui paraît être de l'eau de cristallisation, pour devenir $C^6H^{12}O^5$.

Quercite. — La fonction alcoolique de ce composé a été déterminée par M. Berthelot. Tout récemment M. L. Prunier (1) a repris l'étude de la quercite et a établi d'une façon indubitable la pentatomicité de cet alcool.

La quercite est un principe sucré contenu dans le gland de chêne. On n'est pas encore fixé sur sa constitution.

Dérivés oxydés. — Jusqu'à présent elle n'a fourni par l'oxydation que de l'acide oxalique.

Éthers haloïdes. — Inconnus

Éthers composés. — Ils s'obtiennent par l'action des acides sur la quercite à une température de 200°, ou encore par l'action des anhydrides acides sur le même alcool.

On connaît la quercite dibenzoïque, distéarique (Berthelot). M. Prunier de son côté en a préparé la monobutyrine, la tributyrine et la pentabutyrine, la monacétine, la triacétine et le pentacétine.

Tous ces éthers saponifiés par le baryte fournissent de la quercite régénérée avec ses caractères spécifiques ordinaires.

Éther acide. — M. Berthelot a signalé un acide quercitartrique.

Dérivés obtenus par réduction. — Traitée par l'acide iodhydrique, la quercite a fourni à M. Prunier de l'hydrure d'hexyle, de la quinone, du phénol et de la benzine.

Si l'on chauffe un mélange l'acide oxalique et de quercite, on obtient encore de l'acide formique (Lorin).

(1) L. Prunier. Bulletin de la Société chimique. Paris, t. XXVIII, pp. 23 et 64.

Il est probable qu'il se forme une formine analogue à celle qui se produit avec les autres alcools polyatomiques, formine qui se dédouble en présence de l'eau en acide formique et quercite.

La pinite isomère avec la quercite est un principe naturel sécrété par le Pinis Lambertiana

Parmi ses produits d'oxydation, on n'a trouvé que de l'acide oxalique.

M. Berthelot a préparé un certain nombre de ses éthers qu'il nomme pinitides. Ainsi l'on connaît les pinitides monostéarique, distéarique, monobenzoïque, dibenzoïque.

Les éthers à cinq molécules acides ne sont pas encore connus. Mais il est probable que la fonction de la pinite est identique avec celle de la quercite.

La quercite et la pinite sont isomères avec la mannitane et la dulcitane. Nous verrons plus loin que ces deux derniers composés sont des anhydrides alcools.

On pourrait encore considérer les glucoses comme des alcools pentatomiques; mais la plupart des auteurs les considèrent comme les aldéhydes du premier degré des alcools hexatomiques $C^6H^{14}O^6$, et c'est pour cette raison que nous réserverons leur étude dans la partie de notre travail consacrée aux alcools à fonctions mixtes.

6° Famille. Alcools hexatomiques. $C^nH^{2n+2}O^6$.

Les alcools hexatomiques dérivés des hexanes sont les seuls connus. Il peut en exister, d'après la théorie, quatre modifications dont trois sont connues : ce sont la mannite, la dulcite, la sorbite (1).

(1) Quelques auteurs rangent encore parmi ces alcools, l'isodulcite et le sucre de rhamnégine. Jusqu'à présent aucun fait n'autorise cette manière de

Les différentes variétés de glucoses peuvent être envisagées comme les aldéhydes du premier degré de ces alcools.

$$C^6H^{14}O^6 \quad - \quad H^2 \quad = \quad C^6H^{12}O^6$$

Mannite. Hydrogène. Glucose.

Parmi ces trois isomères il n'y a que la mannite et la dulcite qui aient été l'objet d'une étude approfondie. Nous nous bornerons à faire l'étude du premier de ces termes, les dérivés du second s'obtenant de la même manière et ayant la plus grande analogie avec ceux de la mannite.

La mannite peut se retirer d'un grand nombre de corps. On la prépare généralement en partant de la manne que fournissent les frênes.

On l'obtient aussi par la fermentation du sucre dans de certaines conditions, et au moyen du sucre de raisin par l'action de l'hydrogène naissant. Ce dernier mode de formation vient à l'appui des considérations formulées plus haut; c'est-à-dire que les glucoses sont des aldéhydes d'alcools hexatomiques.

La dulcite a du reste un mode de formation analogue : on l'obtient en traitant la galactose par de l'amalgame de sodium.

La constitution de la mannite est probablement celle d'un alcool normal biprimaire, tétra secondaire.

On la représente par le schéma suivant : $CH^2OH - CHOH - CHOH - CHOH - CHOH - CH^2OH$.

La dulcite paraît être un dérivé de l'éthylisobutyle et posséderait la formule

voir. Il est vrai que la formule brute de ces deux corps répond à celle de la mannite, mais ces sucres perdent une molécule d'eau déjà à la température de 100°. Il serait plus rationnel d'envisager ces composés comme des isomères de la quercite et de la pinite, comme nous l'avons fait du reste.

$$CH^2OH - CHOH - CHOH - CHOH\begin{matrix} \diagup CH^2OH \\ \diagdown CH^2OH \end{matrix}$$

schéma qui représente un alcool triprimaire, disecondaire et monotertiaire.

Dérivés oxydés. — Sous l'influence du noir de platine, une solution aqueuse de mannite se transforme en acide mannitique $C^6H^{12}O^7$ et un corps sucré, la mannitose $C^6H^{12}O^6$. Cette dernière présente tous les caractères des glycoses, et sa formation en même temps que celle de l'acide qui l'accompagne sont des faits de plus à l'appui de la théorie qui envisage les glucoses comme des aldéhydes de la mannite. Cette réaction est en effet en tout point identique à celle que subissent les alcools primaires quelconques en présence des oxydants.

I	$C^6H^{14}O^6$ Mannite.	+	O Oxygène.	=	$C^6H^{12}O^6$ Mannitose.	+	H^2O Eau.
	$C^2H^6O^2$ Alcool éthylénique.	+	O Oxygène.	=	$C^2H^4O^2$ Oxaldéhyde.	+	H^2O Eau.
II	$C^6H^{14}O^6$ Mannite.	+	O^2 Oxygène.	=	$C^6H^{12}O^2$ Acide mannitique.	+	H^2O Eau.
	C^2H^6O Alcool ethylénique.	+	O^2 Oxygène.	=	$C^2H^4O^3$ Acide glycolique.	+	H^2O Eau.

Une oxydation plus énergique transforme la mannite en acide saccharique et la dulcite en un acide isomère de ce dernier, l'acide mucique. Ici encore la réaction est identique à celle que subissent les alcools biprimaires.

$C^6H^{14}O^6$ Mannite.	+	O^4 Oxygène.	=	$C^6H^{10}O^8$ Acide saccharique.	+	$2H^2O$ Eau.
$C^2H^6O^2$ Glycol.	+	O^4 Oxygène.	=	$C^2H^2O^4$ Acide oxalique.	+	$2H^2O$ Eau.

On ne connaît pas encore d'acétones, ni d'acétones acides correspondant à ces alcools.

Une oxydation plus avancée ne fournit que de l'acide oxalique et de l'acide carbonique.

Ethers haloïdes et composés. — Ces dérivés sont fort nombreux et ont été préparés pour la plupart par M. Berthelot. Ils s'obtiennent, soit en chauffant la mannite ou la dulcite avec les acides, soit encore en chauffant ces derniers avec la mannitane ou la dulcitane. Tous ces éthers régénèrent par saponification non pas la manite et la dulcite, mais leur premier anhydride, la mannitane et la dulcitane.

M. Berthelot a conclu de ces faits que la mannite n'est point un alcool, et que les propriétés alcooliques résident dans la mannitane ; enfin il avait assigné à ce corps une atomicité égale à cinq.

Cette manière de voir de l'éminent chimiste est fondée en apparence et il est incontestable que les corps qu'il a décrits sous le nom de mannitanides sont bien des dérivés de la mannitane et non de la mannite.

La façon dont se comporte cet alcool dans son éthérification peut être interprétée facilement.

Nous avons vu à propos de la glycérine que le premier anhydride de cet alcool conserve les fonctions d'alcool monoatomique et qu'il est susceptible de donner naissance à des éthers.

$$\text{Ex.}\quad \begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH \diagdown \\ | \quad\;\; > O \\ CH^2 \diagup \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH \diagdown \\ | \quad\;\; > O \\ CH^2 \diagup \end{array}$$

Glycide. Epichlorhydrine.

D'un autre côté, M. Berthelot a démontré qu'en chauffant la mannite à 100° avec de l'acide chlorhydrique elle pas-

sait à l'état de mannitane ou premier anhydride de la mannite.

Si l'on traite donc cette dernière à 200° par de l'acide chlorhydrique, la mannitane qui se forme dans le premier temps de l'opération se trouvera dans les meilleures conditions pour l'éthérifier en partie et fournir de la dichlorhydrine.

L'argument tiré du fait de la régénération de la mannitane et non de la mannite par la saponification, est également sujet à discussion. Nous avons vu du reste qu'en traitant la dichlorhydrine glycérique par la potasse on obtient non pas la glycérine comme dernier terme de la saponification mais le glycide $CH^2OH-\overbrace{CH-CH^2}^{O}$ ou premier anhydride de la glycérine.

D'ailleurs l'étude des alcools polyatomiques montre qu'à mesure que les molécules se compliquent, les alcools sont moins stables et les anhydrides ont plus de tendance à se former.

Enfin, la préparation de mannitides hexatéarique, hexabenzoïque, hexanitrique, la transformation de la mannite en sa première aldéhyde et en acide mannitique, prouvent suffisamment l'hexatomicité de cet alcool.

Les observations que nous venons de faire s'appliquent tout aussi bien aux dérivés de la dulcite qu'à ceux de la mannite.

Anhydrides. — On en connaît deux : la mannitane déjà citée $C^6H^{12}O^5$ et la mannide C^6HO^4, substance obtenue par M. Berthelot dans l'action de l'acide butyrique sur la mannite.

Ces deux composés jouissent des propriétés principales des anhydrides des alcools polyatomiques.

Ethers composés acides. — On a préparé des acides mannitodisulfurique et manmitotrisulfurique.

$$C^6H^8\begin{cases}(OH)^4\\ OSO^2-OH\\ OSO^2-OH\end{cases}$$

Acide mannito-disulfurique.

$$C^6H^6\begin{cases}(OH)^3\\ OSO^2-OH\\ OSO^2-OH\\ OSO^2-OH\end{cases}$$

Acide mannito-trisulfurique.

M. Berthelot a également étudié des acides mannitartriques.

Dérivés obtenus par réduction. — La mannite chauffée avec de l'acide iodhydrique se transforme en l'iodure d'hexyle normal secondaire, réaction qui prouve l'exactitude de la formule $C^6H^{14}O^6$. Chauffée avec de l'acide oxalique, elle fournit de l'acide formique (Lorin).

Si l'on porte les formines qui se produisent dans les conditions ci-dessus à une température plus élevée, elles donnent à la distillation des composés à fonction alcoolique et qui n'ont pas encore été suffisamment étudiés (Henninger).

On ne connaît pas encore de dérivés sulfurés et amides de la mannite.

DEUXIÈME PARTIE

Alcools à fonction mixte.

La plupart de ces alcools sont des dérivés des alcools polyatomiques, modifiés par des réactions incomplètes. On peut jusqu'à un certain point les considérer comme des résidus d'alcools polyatomiques.

Il y a cependant des exceptions, comme nous le verrons à propos des alcools phénols et des alcools acides.

Ces corps suivant leurs fonctions peuvent se diviser en six ordres, division que nous avons du reste établie au commencement de notre travail. Nous allons étudier successivement chacun de ces ordres et signaler les principaux groupes de corps qu'on y fait entrer.

1er *Ordre. Alcools éthers.*

Tous les composés qui se rattachent à cet ordre dérivent des alcools biatomiques ou polyatomiques dont une partie seulement a été éthérifiée. Ces alcools éthers sont susceptibles d'être divisés à leur tour en plusieurs familles savoir :

1° Ethers haloïdes à fonction alcoolique.
2° Ethers composés neutres à fonction alcoolique.
3° Ethers composés acides à fonction alcoolique.
4° Ethers mixtes à fonction alcoolique.

5° Ethers anhydrides aldéhydes, éthers acides, etc., à fonction alcoolique.

Ces derniers composés seront signalés à propos des aldéhydes, des acides à fonction alcoolique.

1re *Famille. Ethers haloïdes.* — A cette famille appartiennent tous les alcools incomplétement éthérifiés par les hydracides, comme l'acide chlorhydrique, bromhydrique, etc. Il est naturel que le nombre de ces composés augmente avec l'atomicité de l'alcool. Nous ne ferons qu'indiquer quelques exemples pour faire voir que les alcools éthers peuvent être divisés à leur tour en alcools monoatomiques, diatomiques, etc.

Alcools monoatomiques.		Alcols diatomiques.		Alcool anhydride diatomique.
CH^2Cl — CH^2OH	CH^2Cl — $CHOH$ — CH^2Cl	CH^2Cl — $CHOH$ — CH^2OH	$C^4H^6\begin{cases}Cl\\Cl\\OH\\OH\end{cases}$	$C^6H^8\begin{cases}Cl^2\\OH\\O\\OH\end{cases}$
Monochlorhydrine éthylénique.	Dichlorhydrine glycérique.	Monochlorhydrine glycérique.	Dichlorhydrine de l'érythrite.	Dichlorhydrine mannitanique.

Le dernier exemple montre qu'il peut encore exister des éthers anhydride alcools.

Ethers mixtes. — Ces dérivés sont très-variés et beaucoup d'entre eux constituent les principes immédiats répandus dans certains végétaux. D'autres ont été préparés artificiellement. Tous ces composés se scindent sous l'influence des acides en glycose et en un alcool ou phénol.

$C^5H^6\begin{cases}CHO\\(OH)^3\\(OCH^3)^2\end{cases}$	$C^5H^6\begin{cases}CHO\\(OH)^2\\(OH)^2\\OC^2H^5\end{cases}$	$C^5H^6\begin{cases}CHO\\(OH)^4\\OC^6H^4CH^2OH\end{cases}$	$C^5H^5\begin{cases}CHO\\(OH)^4\\OC^6H^4OH\end{cases}$
Dambonite ou diméthyledanibose.	Ethylglucose.	Salicine ou glucoside saligénique.	Arbutine ou glucoside hydroquinonique.

La salicine est un éther aldéhydopentalcoolique, la salégénine étant un alcoolphénol dont la fonction phénolique a été neutralisée par un des groupes alcooliques de la glycose. L'arbutine au contraire est un éther aldéhydotétralcoolique et monophénolique, l'hydroquinone étant un phénoldiatomique dont une des atomicités a été neutralisée par un des groupes alcooliques de la glucose.

M. Berthelot range encore parmi ces éthers mixtes la saccharose et ses isomères, On peut en effet considérer la saccharose comme de la glucose, dans laquelle un atome d'hydrogène a été remplacé par le radical monoatomique de la lévulose, qui est un alcool aldéhyde au même titre que la glucose.

$$C^5H^6\left\{\begin{array}{l}CHO\\(OH)^4\\O - C^5H^6\left\{\begin{array}{l}CHO\\(OH)^4\end{array}\right.\end{array}\right. \quad \text{Saccharose.} \qquad C^5H^6\left\{\begin{array}{l}CHO\\(OC^2H^3O)^4\\O - C^5H^6\left\{\begin{array}{l}CHO\\O(C^2H^3O)^4\end{array}\right.\end{array}\right. \quad \text{Saccharose octoacétylée.}$$

D'après cette formule, la saccharose serait un alcool octoatomique et dialdéhydique.

Cette polyatomicité a en effet été établie par la préparation de la saccharose octoacétylée.

Mais on pourrait aussi envisager la saccharose comme de la glucose et de la lévulose condensées ayant quelque analogie avec l'alcool diglycérique. Nous avons vu que ce dernier résultait de la combinaison de deux molécules de glycérine avec élimination de une molécule d'eau. Les rapports qui existent entre deux molécules de glucose et la saccharose sont absolument les mêmes.

$$2\left(C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}\right.\right) = H^2O + \begin{array}{l}C^3H^5\\C^3H^5\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\O\\OH\\OH\end{array}\right.$$

Glycérine. Eau. Alcool diglycérique.

$$2\left(C^5H^5 \left\{ \begin{array}{l} CHO \\ (OH)^2 \\ (OH)^3 \end{array} \right. \right) = H^2O + \begin{array}{l} C^5H^6 \\ C^5H^6 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} CHO \\ (OH)^4 \\ O \\ (OH)^4 \\ CHO \end{array} \right.$$

Glucose. — Eau. — Alcool diglucosique ou sacchorose.

Cette théorie demanderait a être confirmée par l'expérience et il faudrait essayer si la glucose et la lévulose placées dans les conditions qu'exige la glycérine pour donner naissance à l'alcool diglycérique, produiraient de la saccharose ou alcool diglucosique.

2e *Famille. Ethers composés neutres à fonction alcoolique.* Ces composés sont analogues aux précédents. On peut concevoir l'existence d'éthers alcools monoatomiques, diatomiques, etc., suivant le degré d'éthérification de la molécule génératrice. A cette famille appartiennent égalemen des éthers anhydrides alcools.

Ex.

$$C^3H^5 \left\{ \begin{array}{l} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \\ OH \end{array} \right. \quad C^4H^6 \left\{ \begin{array}{l} OC^4H^7O \\ OC^4H^7O \\ OH \\ OH \end{array} \right. \quad C^6H^7 \left\{ \begin{array}{l} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \\ OH \\ OH \end{array} \right. \quad C^6H^8 \left\{ \begin{array}{l} OC^7H^5O \\ OH \\ OH \\ OC^7H^5O \\ O \end{array} \right.$$

Glycérine diacétique.	Erythrite dibutyrique.	Quercite triacétique.	Mannitane dibénzoïque.
Ether alcool monoatomique.	Ether alcool biatomique.	Ether alcool biatomique.	Ether anhydride alcool diatomique.

Nous n'insisterons pas sur la multitude d'éthers composés mixtes qui peuvent également se rattacher à cette famille. Nous ne citerons que l'actéomonochlorhydrine glycérique

$$C^3H^5 \left\{ \begin{array}{l} OC^2H^3O \\ Cl \\ OH \end{array} \right.$$ éther mixte monoalcoolique.

3e *Famille. Ethers composés acides á fonction alcooliques.* Au chapitre des alcools polyatomiques nous avons

déjà insisté sur ce genre de composés. Ils résultent de l'action d'acides bi et polybasiques sur les alcools polyatomiques. Les éthers peuvent être monoalcooliques et monobasiques, bialcooliques et bibasiques, etc.

Ex.	$C^2H^4\begin{cases}OH\\OSO^2OH\end{cases}$	$C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\POhO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{cases}$	$C^3H^5\begin{cases}OH\\OC^4H^4O^4OH\\OC^4H^4O^4OH\end{cases}$
	Acide glycol monosulfurique.	Acide glycériphosphorique.	Acide glycériditartrique, etc.
	—	—	—
	Ether acide monoalcoolique et monobasique.	Ether acide dialcoolique et bibasique.	Ether acide monoalcoolique et bibasique.

4e *Famille. Ethers mixtes.* Les exemples suivants rendront compte de ce genre de composés.

$C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OC^2H^5\end{cases}$	$C^2H^4\begin{cases}OH\\OCH^3\end{cases}$	$C^6H^8\begin{cases}OC^2H^5\\OH\\OH\\OC^2H^5\end{cases}$
Monéthyline glycérique.	Monométhyline glycolique.	Diéthylmannitane.
—	—	—
Ether alcool diatomique.	Ether alcool monoatomique.	Ether anhydride alcool diatomique.

2° *Ordre Alcools aldéhydes.*

A cet ordre se rattachent, indépendamment de certains produits de laboratoire, un grand nombre de principes immédiats végétaux. Les glucosides sont en effet considérés par beaucoup d'auteurs comme des éthers d'un aldéhyde alcool qui n'est autre chose que la glucose.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer à propos de la mannite, les glucoses sont les premières aldéhydes d'alcools hexatomiques de la formule $C^6H^{14}O^6$. Nous ne reviendrons pas sur les faits sur lesquels nous nous sommes appuyés pour leur assigner cette fonction.

La glucose, étant l'aldéhyde de la mannite, aura pour formule de constitution :

$$CHO - CHOH - CHOH - CHOH - CHOH - CH^2OH$$

formule qui représente une molécule pentalcoolique monoaldéhydique.

Bien que la théorie laisse entrevoir un grand nombre d'aldéhydes alcools dérivés des alcools polyatomiques, on en connaît fort peu. Ce sont les suivants :

CH^2OH | CHO	CH^3 | $CHOH$ | CH^2 | CHO	$C^4H^2 \begin{cases} OH \\ CHO \end{cases}$
Oxyaldéhyde 1er aldéhyde du glycol.	Aldol, aldéhyde du glycol butylénique normal, primaire, secondaire.	Aldéhyde pyromucique ou furfurol.

En raison de la pentatomicité de la glucose, fonction qui a du reste été confirmée par la formation d'une glucose tetraacétomonochlorhydrique $C^5H^6Cl(O-C^2H^3O)^4CHO$, cet alcool aldéhyde peut être le point de départ d'un grand nombre de dérivés de toute nature. Nous allons essayer d'en donner un tableau en nous restreignant aux corps qui jouissent encore des fonctions aldéhydoalcooliques.

1) Ethers composés. Glucosides. Combinaisons de la glucose avec les acides.

2) Ethers composés acides, ou combinaisons de la glucose avec des acides polyatomiques.

3) Ethers mixtes, ou combinaisons de la glucose avec des alcools ou des phénols.

4) Ethers composés mixtes ou combinaisons d'une glucose, d'un alcool et d'un acide. Polyglucoside.

5) Anhydrides aldéhydoalcooliques, etc.

Ethers composés des glucoses. Indépendamment de l'acétochlorhydrine indiquée plus haut, les glucoses sont susceptibles de se combiner à une, deux, trois, quatre molécules d'acide monoatomique pour donner naissance à des éthers à fonction aldéhydoalcoolique. Il en est ainsi des composés suivants :

$$C^5H^6\begin{cases}CHO\\OH\\OH\\OH\\OC^4H^7O\\OC^4H^7O\end{cases}\qquad C^5H^6\begin{cases}CHO\\OH\\OH\\OH\\OC^{18}H^{35}O\\OC^{18}H^{35}O\end{cases}\qquad C^5H^6\begin{cases}CHO\\(OH)^3\\OC^7H^5O\\OC^7H^5O\end{cases}$$

Glucoside dibutyrique. Glucoside distéarique. Glucoside dibenzoïque.

Ethers composés acides. Ces dérivés ont une constitution analogue aux acides glycérotartriques, mannitartriques, etc. Ils résultent de la combinaison des acides polyatomiques avec les glucoses.

Ex. $$C^5H^6\begin{cases}CHO\\(OH)^2\\(OH)^2\\OSO^2-OH\end{cases}\qquad C^5H^6\begin{cases}CHO\\OH\\(O-C^4H^4O^4-OH)^4\end{cases}$$

Acide glucososulfurique. Acide glucosotétratartrique.

Le tannin est considéré par M. Berthelot comme un acide glucosotrigallique.

Ethers composés mixtes ou combinaisons d'une glucose, d'un alcool ou d'un phénol et d'un acide. Ces éthers complexes des glucoses ont différents représentants parmi les principes immédiats végétaux. Nous ne citerons que les suivants :

$$C^5H^6\begin{cases}CHO\\(OH)^4\\OC^6H^4CH^2-OC^7H^5O\end{cases}\qquad C^5H^6\begin{cases}CHO\\(OH)^4\\OC^6H^3\begin{cases}OH\\OC^9H^9O^2\end{cases}\end{cases}$$

Populine ou benzoïlsalicine.

Phlorizine ou glucoside phloroglucique et phlorétique.

Les exemples ci-dessus nous montrent la nature des éléments qui entrent dans la constitution des glucosides, et les formules que nous donnons rendent parfaitement compte des dédoublements que subissent ces corps sous l'influence de certains réactifs.

En effet, la populine traitée par la baryte se dédouble en acide benzoïque et salicine.

$$2\left(C^5H^6\left\{\begin{matrix}CHO\\(OH)^4\\OC^6H^4-CH^2OC^7H^5O\end{matrix}\right.\right)+BaH^2O^2=\left.\begin{matrix}2C^7H^5O\\Ba\end{matrix}\right\}O^2+$$

Populine. Baryte. Benzoate de baryum.

$$+\,2\left(C^5H^6\left\{\begin{matrix}CHO\\(OH)^4\\OC^6H^4CH^2OH\end{matrix}\right.\right)$$

Salicine.

La salicine à son tour bouillie avec les acides étendus se dédouble en saligénine et glucose.

$$C^5H^6\left\{\begin{matrix}CHO\\(OH)^4\\OC^6H^4CH^2OH\end{matrix}\right.+H^2O=C^5H^6\left\{\begin{matrix}CHO\\(OH)^4\\OH\end{matrix}\right.+C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\CH^2OH\end{matrix}\right.$$

Salicine. Eau. Glucose. Saligénine.

La phloridzine a une constitution tout aussi complexe. Sa molécule renferme un éther phénolique, la phloglucine phorétique à fonction phénolique, et on peut la considérer comme une combinaison de cet éther avec une molécule de glucose avec élimination d'un équivalent d'eau. En effet, bouillie avec les acides étendus elle se scinde en glucose et phlorétine (phloroglucine phlorétique). Cette dernière traitée à son tour par la potasse se dédouble en phlorétate de potassium et phloroglucine.

$$C^5H^6\left\{\begin{matrix}CHO\\(OH)^4\\OC^6H^3\left\langle\begin{matrix}OH\\OC^9H^9O^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.+HOH=C^5H^6\left\{\begin{matrix}CHO\\(OH)^4\\OH\end{matrix}\right.+C^6H^3\left\langle\begin{matrix}(OH)^2\\OC^9H^9O^2\end{matrix}\right.$$

Phloridzine. Eau. Glucose. Phloroglucine phlorétique.

$$C^6H^3\begin{cases}(OH)^2 \\ OC^9H^9O^2\end{cases} + HOH = C^6H^3\begin{cases}OH \\ OH \\ OH\end{cases} + C^9H^9\langle\begin{matrix}OH \\ O^2\end{matrix} = C^8H^8\langle\begin{matrix}OH \\ COOH\end{matrix}$$

Phlorétine. Eau. Phloroglucine (phénol triatomique). Acide phlorétique (acide phénol).

Nous nous bornerons à ces exemples ; ils suffisent pour rendre compte de la multitude de composés auxquels les glucoses peuvent donner naissance. Nous ferons cependant remarquer qu'il existe des corps qui dérivent de deux, trois molécules de glucose ; ils portent le nom de polyglucosides. De ce nombre sont : l'amygdaline, la digitaline, la convolvuline, etc.

Anhydrides aldéhydoalcooliques. On ne connaît d'une façon certaine qu'un genre de composés repondant aux caractères des anhydrides ; nous voulons parler des glucosanes, lévulosanes, etc. Ils diffèrent des glucoses par une molécule d'eau et jouissent des propriétés des anhydrides en général. A propos des éthers alcools nous avons cité des exemples d'éthers anhydrides alcools. Nous pouvons de même concevoir l'existence d'éthers anhydrides aldéhydo-alcools.

Ex. $$C^5H^9\begin{cases}CHO \\ OH \\ OH \\ OH \\ O\end{cases} \qquad C^5H^6\begin{cases}CHO \\ OH \\ OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \\ O\end{cases}$$

Glucosane. Glucosane triacétique.

L'amidon, la dextrine, le ligneux, la gomme, tous principes très-répandus dans les tissus des végétaux, sont isomériques avec les glucosanes et jouissent comme elles de la propriété de se transformer en glucose sous l'influence des acides étendus et de se combiner aux acides en fournissant des dérivés comparables avec ceux de ces anhydrides

aldéhydoalcooliques. Il est donc probable que tous ces principes sont des anhydrides dans le genre des glucosanes.

3° Ordre. Alcools acétones.

Quoique la théorie puisse prévoir l'existence d'un grand nombre de composés jouissant de ces fonctions, les efforts faits par les chimistes pour en produire n'ont abouti qu'à en préparer de rares exemples. Théoriquement tous les alcools polyatomiques primaires secondaires devraient fournir par l'oxydation des acétones alcools. On connaît les suivants, qui dérivent l'un et l'autre de glycols primaires secondaires. L'un se rattache au glycol styrolénique et le second à l'hydrobenzoïne ou alcool stilbénique.

$$C^6H^5 - CHOH - CH^2OH + O = C^6H^5 - CO - CH^2OH + H^2O$$

Glycol styrolénique. Oxygène. Benzoïl carbinol. Eau.

$$C^6H^5 - CHOH - CHOH - C^6H^5 + O = C^6H^5 - CO - CHOH - C^6H^5 + H^2O$$

Hydrobenzoïne. Oxygène. Benzoïne. Eau.

Le premier d'entre ces alcools acétones est un alcool primaire et le second un alcool secondaire. Ces acétones traités par l'hydrogène naissant régénèrent les glycols dont ils dérivent.

4° Ordre. Alcools acides.

A cet ordre appartiennent tous les acides qui proviennent des acides polyatomiques incomplétement oxydés. Un grand nombre d'autres acides qui se trouvent tout formés dans la nature et qui n'ont aucun lien de parenté avec les alcools connus jusqu'à ce jour, sont également compris dans ce groupe.

En leur qualité d'alcools acides, ils jouissent à la fois des

propriétés des alcools et des acides. Comme alcools ils peuvent donner naissance à des éthers de toute sorte, à des aldéhydes, à des acétones des acides, des alcalis, etc..., et comme acides ils peuvent engendrer des sels, des éthers composés des amides, etc.... Pour faire ressortir cette fonction mixte, nous allons donner quelques exemples. L'acide éthylédinolactique peut être envisagé comme l'acide correspondant au glycol propylénique primaire secondaire. Il est par conséquent monobasique et monoalcoolique.

$$CH^3—CH(OH)—CH^2OH + O^2 = CH^3—CHOH—COOH$$

Glycol propylénique. Oxygène. Acide lactique.

ou

$$CH^3—CH\langle{}^{OH}_{COOH} + H^2O$$

Eau.

En sa qualité d'alcool, il donne naissance aux corps suivants :

I) $CH^3—CH\langle{}^{OC^2H^5}_{COOH}$ Acide éthyllactique. (Ether mixte acide.)

II $CH^3—CH\langle{}^{OC^7H^5O}_{COOH}$ Acide benzolactique. (Ether composé acide.)

III $CH^3—CO—COOH$ Acide pyruvique. (Acide acétoné.)

IV $2\left(HO—CH\langle{}^{CH^3}_{COOH}\right) - H^2O = {}^{CO.OH}_{CH^3}\rangle CH—O—CH\langle{}^{COOH}_{CH^3}$

Acide lactique. Eau. Acide dilactique ou éther proprement dit de l'acide lactique.

Les rapports de cet éther avec l'alcool acide correspondant sont les mêmes que ceux qui existent entre un alcool monoatomique quelconque et son éther proprement dit.

$$2\left(C^3H^7OH\right) - H^2O = C^3H^7—O—C^3H^7$$

Alcool propylique. Eau. Ether propylique proprement dit.

Enfin il faut encore citer un alcali dont la constitution est analogue à celle des monamines primaires. Comme

celle-ci, l'analine résulte de la substitution du groupe AzH^2 à l'oxhydrile alcoolique.

V $CH^3-CH\begin{matrix}/AzH^2\\ \backslash COOH\end{matrix}$ Alanine. — $CH^3-CH^2-AzH^2$ Ethylamine.

En sa qualité d'acide, le composé $C^4H^6O^3$ possède les dérivés suivants :

I) $CH^3-CH\begin{matrix}/OH\\ \backslash COOM\end{matrix}$ Lactaté métallique. (Sel). Etc.

II $CH^3-CH\begin{matrix}/OH\\ \backslash COOC^2H^5\end{matrix}$ Lactaté d'éthyle isomère avec l'acide éthyllactique. Etc.

III $CH^3-CH\begin{matrix}/OH\\ \backslash CO.A_zH^2\end{matrix}$ Lactamide isomère avec l'alanine. Etc.

Tous ces acides peuvent être groupés différemment suivant que l'on prend en considération leur atomicité totale, leur atomicité comme alcool ou leur basicité.

Comme notre travail a surtout pour but l'étude de la fonction alcoolique, nous baserons notre classification sur l'atomicité comme alcool.

Les acides alcools peuvent être monoatomiques, biatomiques, triatomiques, etc..., et chacun de ces groupes d'alcools peut renfermer en outre des acides monobasiques bibasiques, tribasiques, etc.... Nous les subdiviserons en :

1) Alcools monoatomiques qui sont en même temps	1) Acides monobasiques. 2) Acides bibasiques. 4) Acides tribasiques.
2) Alcools biatomiques jouant en même temps le rôle	1) d'acides monobasiques. 2) Id. bibasiques. Etc. Etc.
3) Alcools polyatomiques qui sont en même temps.	1) Acides monobasiques. 2) Id. bibasiques. Id. id.

Nous serons loin de pouvoir donner des exemples pour chacun de ces sous-groupes.

1er *Groupe.* — Alcools monoatomiques, acides monobasiques. A ce groupe appartiennent tous les acides dérivés

des glycols dont un seul des groupes alcooliques a été transformé en groupe acide. Comme il existe plusieurs familles de glycols, il y aura aussi naturellement plusieurs sous-groupes d'alcools acides remplissant les conditions énoncées ci-dessus.

Les principales séries sont les suivantes :

Série répondant à la formule générale $C^nH^{2n}\langle{OH \atop COOH}$ dont les principaux termes sont :

Acide glycolique $CH^2\left\{{OH \atop COOH}\right.$

Acides lactiques (ils sont quatre isomères) $C^2H^4\left\{{OH \atop COOH}\right.$

Acides oxybutyriques (3 isomères) $C^3H^6\left\{{OH \atop COOH}\right.$

Acides oxyvalériques (deux isomères connus) $C^4H^8\left\{{OH \atop COOH}\right.$

Acides oxycaproïques (deux isomères connus) $C^5H^{10}\left\{{OH \atop COOH}\right.$

Acide œnanthylique $C^6H^{12}\left\{{OH \atop COOH}\right.$

Acide oxycaprylique $C^7H^{14}\left\{{OH \atop COOH}\right.$

II Alcools monoatomiques, acides monobasiques de la série aromatique répondant à la formule générale $C^nH^{2n-8}\left\{{OH \atop COOH}\right.$. — Ces acides ont beaucoup d'isomères parmi les acides phénols.

Acide méthylphénylformique $C^6H^4\left\{{CH^2OH \atop COOH}\right.$
Id. phénylglycolique $C^6H^5—CH\langle{OH \atop COOH}$
} Ces 2 acides sont isomères entre eux et sont en même temps isomères avec les acides oxytoluyliques.

Acide phénylhydracrylique $C^6H^5—CH\langle{CH^2OH \atop COOH}$
id. phényllactique $C^6H^5—CH^2—CH\langle{OH \atop COOH}$
} Isomères avec un grand nombre d acides parmi lesquels les acides hydrocoumariques, phlorctique, etc

2e *Sous-groupes. — Corps remplissant les fonctions d'alcool monoatomique et d'acide bibasique.*

1re série répondant à la formule $C^nH^{2n-2}O^5$.

Acide tartronique ou oxymalonique $CH(OH)\langle{COOH \atop COOH}$

Acide malique $\begin{matrix} CHOH—COOH \\ | \\ CH^2—COOH \end{matrix}$

Id. isomalique $CH^3—C(OH)<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$

Id. oxypyrotartriques (quatre isomères) $C^3H^5(OH)<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$

Id. adipimalique $C^4H^7(OH)<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$

Id. diatérebique $C^7H^{12}O^5$

IIe série répondant à la formule $C^nH^{2n}—^4O^5$.

Acide oxymaléique $C^2H\left(OH \right)<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$

Id. oxycitraconique $C^3H^3(OH)<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$

Id. oxyhydromucique dont on ne connait que l'anhydride l'acide muconique, etc., etc.

3e *Sous-groupe. — Corps à fonction monoalcoolique et acide tribasique.*

Acide citrique $\begin{matrix} CH^2—COOH \\ | \\ C(OH)—COOH \\ | \\ CH^2—COOH \end{matrix}$

2e *Groupe.* — Corps à fonction d'alcools biatomiques et d'acides.

1er *Sous-groupe. — Alcools biatomiques acides monobasiques.*

Acide glycérique $\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$

On pourrait peut-être encore y ranger les acides everninique, ombellique, etc.

2ᵉ Sous-groupe. — Corps qui remplissent les fonctions d'alcool biatomique et d'acide bibasique.

```
                                OH
                               /
                            CH—COOH
Acide tartrique             |
                            CH—COOH
                               \
                                OH
                                             COOH
                                            /
Acide itatartrique    CH²(OH) — C(OH)
                                            \
                                             CH² — COOH
                                  COOH
                                 /
Acide dioxymaléique   C²(OH)²
                                 \
                                  COOH
```

3ᵉ *Groupe.* — Acides possédant en même temps des fonctions d'alcools polyatomiques.

Acide érythroglucique	$C^4H^8O^5$	alcool triatomique	acide monobasique
Acide aposorbique	$C^5H^8O^7$	alcool triatomique	acide bibasique
Acide saccharique	$C^6H^{10}O^8$	alcool tétratotomique	acide bibasique
Acide mannitique	$C^6H^{12}O^7$	alcool pentatomique	acide monobasique
Etc.		Etc.	

Tels sont les principaux acides qui possèdent en même temps des fonctions alcooliques. D'après les formules de constitution, il est facile de voir que parmi ces corps mixtes il y en a qui ont les caractères des alcools primaires, secondaires, tertiaires, fonctions qui sont basées sur la nature des dérivés que fournissent ces acides alcools sous l'influence des réactifs.

5ᵉ *Ordre. Alcools phénols ou alphénols de M. Grimaux.*

Ces corps appartiennent évidemment à la série aromatique. Ils possèdent un groupe hydroxyle uni au carbone

du noyau benzinique en même temps qu'un autre OH lié à la chaîne latérale.

On connaît un certain nombre de ces corps ainsi que de leurs éthers; nous citerons les principaux en donnant leurs formules de constitution :

Saligénine	$C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2OH\end{cases}$	phénol monoatomique, alcool monoatomique
Alcool anisique	$C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\OCH^3\end{cases}$	alcool éther phénolique
Alcool vanaillique	$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\CH^2OH\end{cases}$	alcool, phénol et éther phénolique
Alcool pipéronylique	$C^6H^3\begin{cases}O\diagdown\\ \quad CH^2\\O\diagup\\CH^2OH\end{cases}$	
Etc.	Etc.	

On peut du reste entrevoir toute une série de corps résultant de l'action des acides phénols sur les alcools polyatomiques, et qui pourront posséder les fonctions mixtes des alphénols. Nous ne citerons que l'éther salicylique de la glycérine qu'on peut considérer comme un éther à fonction à la fois alcoolique et phénolique.

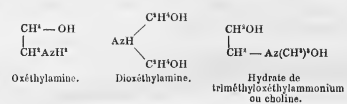
$$\underset{\text{Acide salicylique.}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Glycérine mionosalicylique (1).}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\COOC^3H^5(OH)^2\end{cases}}$$

6° *Ordre. Alcools alcalis.*

Un certain nombre de ces corps ont déjà été signalés à propos des dérivés des alcools polyatomiques. Beaucoup d'entre eux sont obtenus artificiellement, d'autres au contraire se trouvent répandus dans l'économie (1).

(1) Göttig. Bulletin de la Société chimique, t. XXX, p. 266.

La plupart résultent de la substitution du groupe AzH^2 ou analogue à une partie de l'hydroxyle des alcools polyatomiques. Ces corps sont à la fois alcalis et alcools.



Beaucoup d'acaloïdes doivent pouvoir rentrer dans ce groupe.

Il faudrait encore citer, avant de terminer ce qui concerne les alcools à fonction mixte, des corps dont nous avons eu occasion de parler à propos des éthers à fonction alcoolique, nous voulons parler des anhydrides alcools.

Le glycide, la mannitane, la dulcitane rentrent dans cette catégorie de composés. Nous avons vu dans le cours de notre travail qu'ils possèdent les propriétés des alcools et quelle est leur constitution.

Nous nous étions proposé d'abord de consacrer une troisième partie à la théorie des phénols, mais vu l'extension de notre travail sur les alcools proprement dits, le temps ne nous a pas permis de remplir notre programme.



TABLE DES MATIÈRES

